

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta materiálově - technologická
Katedra materiálového inženýrství



DIPLOMOVÁ PRÁCE

MATERIÁLOVÝ ROZBOR KOBALTOVÝCH SLITIN NA VÝROBU ROZVLÁKŇOVACÍCH HLAV PRO SKLÁŘSKÝ PRŮMYSL

**MATERIAL ANALYSIS OF COBALT ALLOYS FOR THE PRODUCTION
OF SPINNING HEADS FOR THE GLASS INDUSTRY**

Autorka diplomové práce: Bc. Zuzana DRONG

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Zdeněk JONŠTA, CSc.

Ostrava 2019

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Zuzana Drong**
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství
Studijní obor: 3911T036 Progresivní technické materiály
Téma: **Materiálový rozbor kobaltových slitin na výrobu rozvlákňovacích hlav
pro sklářský průmysl**
**Material analysis of cobalt alloys for the production of spinning heads
for the glass industry**

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Kobalt, vlastnosti, výroba.
2. Rozvlákňovací hlavy pro sklářské nástroje, požadavky na vlastnosti, výroba.
3. Materiálový rozbor dvou komerčních typů kobaltových slitin typu stellite.
4. Srovnání jejich jakosti pro komerční použití.
5. Závěry.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. JONŠTA, Z. Materiály pro speciální použití. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2013. Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory_FMMI/636/636-MSP.pdf.
2. HERNAS, A., et al. Žárupevné oceli a slitiny. 2. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2009. ISBN 978-80-248-2187-0.
3. DONACHIE, M.J. and S.J. DONACHIE. Superalloys: a technical guide, 2nd ed., Materials Park Ohio: ASM International, 2002. ISBN-13: 978-0-534-87170-9.
4. ASKELAND, D. R. and P. P. PHULÉ. The Science and Engineering of Materials. 5th ed., Canada: Thompson-Brooks/Cole, 2005. ISBN-13: 978-0-534-55396-8.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Zdeněk Jonšta, CSc.**

Datum zadání: 30.11.2018

Datum odevzdání: 23.04.2019

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání DP | 7. Obsah DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Textová část DP |
| 4. Prohlášení + místopísečné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP | 10. Přílohy |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP.

ad 4) Prohlášení + místopísečné prohlášení napsané na zvláštním a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP.

ad 5) V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslvány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neoprávněné chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 9) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.
- ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta materiálově - technologická
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

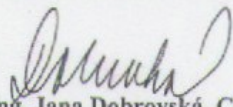
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia Fakulty materiálově - technologické, Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 12. 11. 2018


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty materiálově - technologické
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 30.3.2019

Kubang Oxong
.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Abstrakt

Cílem diplomové práce je materiálový rozbor žárupevných kobaltových superslitin typu URSA stellit a Co stellit, které jsou používány pro výrobu rozvlákňovacích jednotek na výrobu skelné vaty.

V rámci diplomové práce byla provedena analýza chemického složení a obsahů plynů, metalografická analýza a elektronomikroskopická fázová analýza. Byly zhodnoceny vzorky tahových zkoušek, provedených za normální teploty z pohledu průběhu lomové čáry. Na základě provedeného rozboru byla posouzena jakost slitiny Co stellit při nedodržení technologického postupu.

Klíčová slova

Kobalt; kobaltová superslitina; rozvlákňovací hlava; URSA stellite; Co stellite.

Abstract

The goal of the thesis is a material analysis of creep resistant cobalt superalloys URSA stellite and Co stellite, which are used for the production of spinning units for glass wool manufacturing.

In this diploma thesis the analysis of chemical composition, gas contents, metallographic analysis and electronomical microscopic analysis was performed. Subsequently were evaluated the tensile test specimens performed at standart temperature from the perspective of the fracture line progress. Based on the analysis, the quality of the Co stellite alloy was assesed, in which the technical procedure was not followed properly.

Key words

Cobalt; cobalt-base superalloy; spinning head; URSA stellite; Co stellite.

Poděkování

Poděkování patří zejména mému vedoucímu diplomové práce, prof. Ing. Zdeňku Jonšovi, CSc., za podnětné rady, připomínky a trpělivost při realizaci předložené diplomové práce.

Ráda bych poděkovala rovněž rodině a nejbližším, za podporu během celého studia.

Tato diplomová práce vznikla za přispění projektů Studentské grantové soutěže „SP2019/27 „Využití metod strukturní analýzy, zkoušení mechanických vlastností a nedestruktivní defektoskopie při komplexní charakterizaci pokročilých materiálů“ a „SP2019/43 Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

Obsah

1. Úvod	- 2 -
2. Teoretická část	- 3 -
2.1. Kobalt a jeho vlastnosti	- 5 -
2.1.1. Fyzikální a chemické vlastnosti Co	- 6 -
2.1.2. Mechanické vlastnosti Co	- 7 -
2.1.3. Využití kobaltu	- 8 -
2.2. Slitiny kobaltu	- 10 -
2.3. Rozdělení kobaltových slitin	- 12 -
2.3.1. Žáropevné slitiny	- 13 -
2.3.2. Slitiny s vysokou tvrdostí	- 15 -
2.3.3. Slitiny pro elektromagnetické použití	- 17 -
2.3.4. Slitiny korozně odolné	- 19 -
2.3.5. Slitiny pro lékařské účely	- 20 -
2.4. Výroba Co slitin	- 22 -
2.4.1. Odlévání kobaltových slitin	- 24 -
2.4.2. Tváření kobaltových slitin	- 26 -
2.5. Kobaltové slitiny vyrobené práškovou metalurgií	- 28 -
2.6. Kobaltové slitiny ve sklářském průmyslu	- 29 -
2.6.1. Rozvlákňovací hlavy pro sklářské nástroje, požadavky na vlastnosti a výroba ...	- 30 -
3. Praktická část	- 31 -
3.1. Materiál a experimentální technika	- 31 -
3.2. Výsledky a diskuze	- 34 -
3.2.1. Chemické složení a stanovení obsahu plynů	- 34 -
3.2.2. Mikrostruktura	- 36 -
3.2.3. Mikrotvrdost	- 41 -
3.2.4. Fázová analýza	- 44 -
3.2.5. Tahová zkouška	- 51 -
4. Závěr	- 53 -
5. Seznam použité literatury	- 54 -

1. Úvod

Zařízení ve sklářském průmyslu představují specifickou oblast z pohledu materiálového inženýrství, jelikož používané materiály musí dlouhodobě odolávat zvýšeným teplotám ($\pm 400 - 1100^{\circ}\text{C}$) a tlakům. Z důvodu hmotnostních, potažmo finančních objemů těchto zařízení, jež pracují v oblasti tečení, je nutné, aby byly využívány co nejefektivněji z ekonomického hlediska. V České Republice se tímto problémem již v historii zabývala slévárna přesného lití PBS (První brněnská strojírna) ve Velké Bíteši.

Nejčastěji jsou k těmto účelům používány kobaltové a niklové superslitiny. Oba základní majoritní prvky patří do skupiny nazývané triáda železa. V periodické tabulce prvků se nacházejí v 8. skupině a tvoří horizontální trojici (**Obr. 1**). Vyznačují se vysokou teplotou tání ($\pm 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), varu ($\pm 2900\text{ }^{\circ}\text{C}$) a poměrně malým molárním objemem [1].

1H																	18He
3Li	4Be											6B	7C	8N	9O	10F	12Ne
11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
55Cs	56Ba	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu	
87Fr	88Ra	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lw	

Obr. 1. Triáda železa [1].

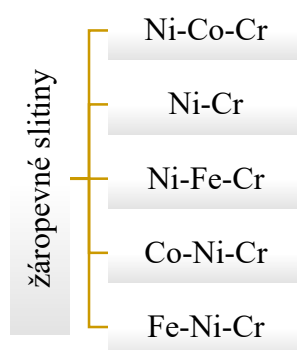
2. Teoretická část

Základními materiály s žárovečnými vlastnostmi jsou oceli pro práci za zvýšených teplot, slitiny na bázi niklu a kobaltu. V současné době vzrůstají požadavky a nároky odběratelů zejména na životnost a žárovečnost materiálů v oblasti sklářského průmyslu, stejně jako ve všech odvětvích průmyslu. Během období rozvoje žárovečných slitin na bázi niklu a kobaltu prošly tyto materiály řadou fází evoluce. Jednalo se o chemické složení a s ním spjaté vlastnosti slitin, způsoby výroby a možnosti použití.

Žárovečné slitiny a oceli jsou používány zejména na konstrukce energetických strojů a zařízení (parní a plynové turbíny, armatury, kotly a rozvody páry, turbogenerátory a upevňující prvky). Dále jsou aplikovány v oblasti jaderné techniky, petrochemii, karbochemii, letectví, přetváření surovin za vysokých teplot, kosmonautice, konstrukcích technologických zařízení a vojenském průmyslu [2, 3].

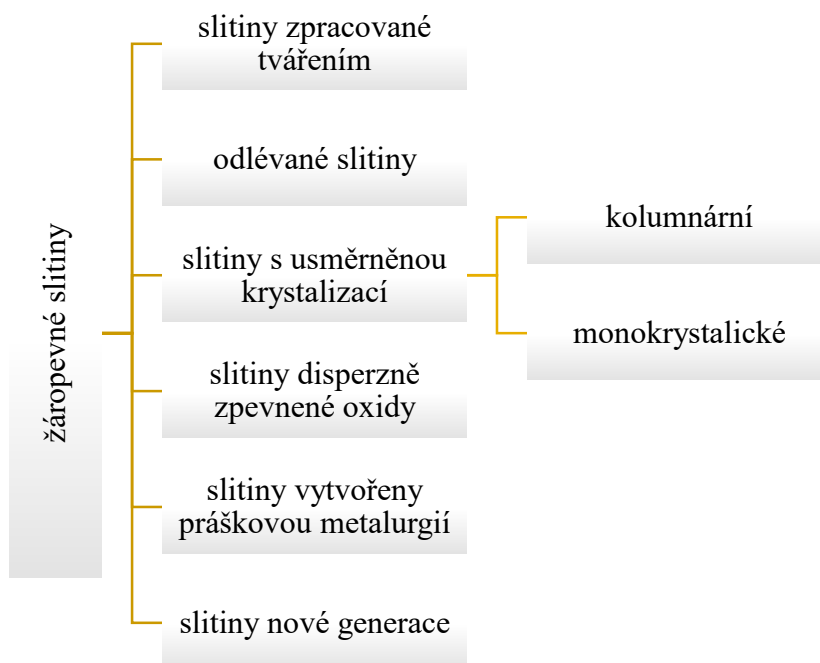
Prioritním požadavkem na žárovečné materiály je schopnost částečného zachování mechanických vlastností při zvýšených teplotách, jako například vysoká pevnost v tahu a mez kluzu, pevnost při tečení, odolnost proti křehkému porušení, tažnost, vysoká odolnost proti únavě (zejména nízkocyklové únavě). Z pohledu fyzikálních vlastností, tyto materiály musí mít nízký součinitel tepelné roztažnosti a naopak vysoký součinitel tepelné vodivosti, z hlediska struktury je nutné, aby byla stabilní. S ohledem na použití v prostředí vodní páry či spalin je nutné, aby tyto materiály byly korozně odolné [2, 3].

Žárovečné slitiny na bázi niklu a chromu jsou často označovány, jako *superslitiny*. První způsob rozdělení je podle prvků tvořících matici (**Obr. 2**):



Obr. 2. Schématické rozdělení podle prvků tvořících matici.

Pokud uvažíme, že rozvoj žárupevných slitin trval více než padesát let, tak je možno je rozdělit do následujících skupin zobrazených na **Obr. 3**.



Obr. 3. Rozdělení podle časové osy rozvoje niklových a kobaltových superslitin.

Žárupevnost je charakterizována jako materiálová schopnost odolávat vysokým teplotám při působícím statickém nebo dynamickém zatížení a odolnost proti tečení (anglicky creep).

Termínem tečení je nazýván takový stav materiálu, kdy dochází k plastické deformaci vlivem teploty, času a napětí. V tomto případě hodnota napětí může být nižší než mez kluzu stanovená pomocí tahové zkoušky. Takové materiály nachází uplatnění v energetickém průmyslu, leteckém, chemickém, petrochemickém, sklářském a dalších.

2.1. Kobalt a jeho vlastnosti

Historie

Historicky první zmínka o kobaltu se dochovala v Číně, kde se používal jako barvivo pro keramickou glazuru. Další historicky důkaz byl nalezen v hrobě faraona Tutanchamona, který vládl v letech 1361- 1352 před naším letopočtem, přesněji se jednalo o skleněný předmět modré barvy, později bylo zjištěno, že obsahoval kobalt [4, 5]. V roce 1730 se chemik Georg Brandt ze Štokholmu začal zajímat o tmavě modrou rudu, která byla nalezena místními sběrači mědi. Domníval se, že našel dosud nepoznaný kov a pojmenoval ho „kobold“. Své výsledky publikoval až v roce 1739, po mnoho let byla jeho tvrzení zpochybňována ostatními chemiky, kteří tvrdili, že se jedná pouze o minerál obsahující železo a arzén. Nakonec však byl uznán jako samostatný prvek [4, 5].

Kobalt (označován Co, *lat. Cobaltum*) je feromagnetický, polymorfní a poměrně drahý kov. Na povrchu je třpytivý a má stříbřito modrou barvu. Je nezbytným stopovým prvkem a tvoří součást vitamínu B 12. Doporučené množství, které lidské tělo potřebuje je pouze 1 miligram denně. Ve velkých dávkách je kobalt karcinogenní [5, 6].

V **tabulce 1** jsou obsaženy kobaltové rudy, největší význam z hlediska průmyslové výroby má heterogenit a erytrit.

Tabulka 1 Vybrané kobaltové rudy.

Název	Chemický vzorek
smaltin	CoAs_2
linnaeit	Co_3S_4
carrollit	CuCo_2S_4
kobaltin	CoAsS
erytrit	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
heterogenit	$\text{CoO}(\text{OH})$
skutterudit	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$
safflorit	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$
glaukodot	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$
kobaltpentlandit	Co_9S_8

V přírodě se nevyskytuje v ryzí formě, pouze s doprovodnými prvky. Nejčastěji se jedná o nikl, olovo nebo měď. Celkově bylo zaznamenáno kolem 100 nerostů obsahujících kobalt. Nejvyšší obsah Co se nachází v kobaltpentlandit a činí 67.5 %.

Největší ložiska rud se nacházejí v Kanadě, Austrálii, Kongu, Zambii nebo Brazílii. Většina kobaltu je vytvořena jako vedlejší produkt rafinace niklu. Největší zásoba několika přechodových prvků se nachází na podloží Tichého a Indického oceánu, avšak jeho vydobývání není možné uskutečnit [5].

2.1.1. Fyzikální a chemické vlastnosti Co

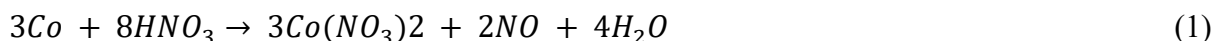
Vyskytuje se ve 2 modifikacích. První modifikace α -Co je pozorována až do 417 °C, má hexagonální mřížku nad touto teplotou je možno se setkat s modifikací β -Co (mřížka kubická planicentrická- KPC, FCC). Chemické a fyzikální vlastnosti kobaltu jsou zobrazeny v **tabulce 2**. V periodické tabulce prvků se kobalt nachází v 9. skupině, 4. periodě, tudíž je zařazen mezi přechodné kovy. Jak už bylo zmíněno v úvodu, kobalt vyniká svými teplotami tání a varu [4, 5, 6].

Tabulka 2 Fyzikální a chemické vlastnosti kobaltu [5, 6].

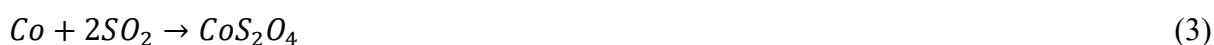
Skupina	9.	Hustota	8.9 kg·dm⁻³
Perioda, blok	4., blok d	Teplota tání	1495 °C
Oxidační čísla	-I, I, II, III, IV, V	Teplota varu	2930 °C
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	Měrný elektrický odpor	62.4 nΩ·m
Protonové číslo	27	Registrační číslo CAS¹	7440-48-4
Relativní atomová hmotnost	58,933195	Koncentrace v zemské kůře	23 – 25 ppm
Elektronegativita	1.88	Molární objem	6.67·10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹

¹ CAS- mezinárodně uznávané registrační číslo pro chemické látky, biologické sekvence, směsi, slitiny a polymery.

Na vzduchu a ve vodě je kobalt stálý. Rozpouští se v roztoku kyseliny dusičné, v koncentrované kyselině dusičné nikoliv (1) a v silných kyselinách velmi pomalu za vzniku vodíku (2) [6].



Při teplotě 300 °C reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu kobaltnatého CoO (zelenošedá barva), nad 500 °C vzniká oxid kobaltnatý Co₃O₄ (černá barva). Pokud se nachází v práškové formě, reaguje již při teplotách vyšších nežli 60 °C s oxidem siřičitým, za vzniku dithioničitanu kobaltnatého (3) [6].



2.1.2. Mechanické vlastnosti Co

V **tabulce 3** jsou obsaženy mechanické vlastnosti kobaltu. Tvrdost podle Brinella, kde ocelový indentor je kulového tvaru s průměrem 10 mm, se pohybuje kolem hodnoty 125HB. K vyjádření konečné hodnoty se používá vzorec (4) [7]:

$$HB = \frac{2F}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - D_i^2} \right)} \quad (4) [7]$$

Kde F je síla působení [N]; D je průměr indentoru (kuličky) [mm]; D_i je průměr vtisku [mm].

Tvrdost podle Vickerse byla stanovena 253HV. Indentor u tohoto typu zkoušky je čtyřboký jehlan zhotoven z diamantu s vrcholovým úhlem 136°. Tvrdost se určuje poměrem vtlačované síly F k povrchu vtisku d² (5) [7]:

$$HV = 0,189 \cdot \left(\frac{F}{d^2} \right) \quad (5)$$

Pevnost v tahu u kobaltu činí 225 MPa, modul pružnosti je charakterizován hodnotou 211 GPa, Poissonovo číslo je 0.32 a smykový modul 82.6 GPa [7].

Tabulka 3 Mechanické vlastnosti kobaltu [7].

Mechanická vlastnost	Hodnota
Tvrдость podle Brinella	125HB
Tvrдость podle Vickerse	253HV
Pevnost v tahu	225 MPa
Modul pružnosti	211 GPa
Poissonovo číslo	0.32
Smykový modul	82.6 GPa

2.1.3. Využití kobaltu

Díky svému malému zastoupení v přírodě a obtížnosti výroby je cena kobaltu značně vysoká. Stejně jako železo, může být používán k výrobě magnetů. Jako legury jsou přidáváná množství hliníku a niklu, pro dosažení silných magnetů [6].

Kobaltové soli byly po staletí používány k vytváření blankytně až sytě modrých barev v keramice, smaltu, kosmetice, porcelánu a skle.

U výroby oceli a slitin je rovněž nedílnou součástí v podobě přidávaných prvků. Kobalt jako legura zvyšuje tvrdost za tepla a to zejména ve feritu, je to opodstatněno $\pm 70\%$ rozpustnosti ve feritu a zároveň schopností tvořit tuhý roztok. Je rovněž rozpustný v austenitu a tím zvyšuje prokalitelnost oceli.

Existuje rovněž radioaktivní izotop tohoto prvku. Ozařováním stabilního izotopu kobaltu ^{59}Co neutrony v jaderném reaktoru vzniká nestabilní izotop. Jedná se kobalt – 60, který představuje důležitý zdroj gama záření, díky poločas rozpadu přibližně 5 let. Z tohoto důvodu je aplikován jako vrchní plášť atomových bomb. Používá se při radioterapii například k léčbě rakoviny, jako indikátor, v defektoskopii jako jedna z nedestruktivních metod zkoumání materiálů (detektor snímá množství gama záření, které prochází materiálem a výskyt chyb v podobě trhlin, pórů nebo chybného svaru, je zaznamenán jako změna intenzity záření). V některých zemích slouží gama záření k ozařování potravin, aby si zachovávaly čerstvost.

V restaurátorství se gama záření používá na ošetření cenných dřevěných předmětů, jelikož nepoškodí jejich vzhled ani struktury a vyhubí plísň, houby a škůdce [6].

Samotný kobalt je často používán jako povrchová krycí vrstva na ostatních kovových materiálech díky svému vzhledu, chemické odolnosti, vysoké úrovni tvrdosti a odolnosti proti korozi. Kobaltové povlaky lze získat metodou galvanického pokovování, nanášení par nebo magnetronového naprašování. Galvanické pokovování ve srovnání se zbylými dvěma metodami je levnější, bezpečnější a připravený povlak má rovnoměrnou tloušťku s ohledem na často složité geometrie základního kovu. První studie pokovování kobaltem se objevila v roce 1947, jejím autorem byli Brenner a Riddell. V současné době se výzkumy zaměřují na vývoj roztoků a úpravu podmínek pokovování, které mohou ovlivnit složení, vlastnosti a strukturu kobaltových povlaků. Nejčastěji používaným redukčním činidlem jsou hydrazin (N_2H_4) nebo fosforan sodný (NaPO_2H_2). Největší nevýhodami hydrazinu jsou bezpochyby toxicita a těkavost, díky které se stává nestabilním činidlem [8].

2.2. Slitiny kobaltu

Slitiny kobaltu se vyznačují výbornou odolností pro vysokoteplotní korozi a pevností při vysokých pracovních teplotách až do 1100 °C. Vynikají odolností proti opotřebení a otěru. Díky dobré abrazi a korozivzdornosti je možno tyto slitiny používat i jako biokompatibilní materiály, například pro výrobu dentálních komponent, kloubních náhrad nebo výztuží.

Kobaltové slitiny jsou zpevňovány kombinací tuhého roztoku a karbidickými částicemi. Na rozdíl od niklových superslitin nejsou schopny precipitačního zpevnění.

Mikrostruktura je tvořena matricí γ (austenit) a sekundárními fázemi:

- **η** - vystupuje jako Ni_3Ti , vyskytuje se u superslitin s vysokým poměrem Ti/Al po dlouhé expozici a má strukturu HTU (HCP). Může se tvořit intergranulárně nebo intragranulárně jako Widmanstättenovy jehlice. Mřížkový parametr $a_0 = 0.5093 \text{ nm}$, $c_0 = 0.8276 \text{ nm}$ [9].
- **MC**- element M (metal, kov) může být zastoupen titanem, tantalem, niobem, hafniem, thoriem nebo zirkoniem. Má prostou kubickou mřížku a může mít tvar globule nebo nesymetrické částice šedé barvy. TiC má vlastnost částečně rozpouštět dusík, zirkonium nebo molybden. Mřížkový parametr $a_0 = 0.430 - 0.470 \text{ nm}$ [9].
- **M_{23}C_6** - karbidy tohoto typu se obvykle tvoří na hranicích zrn a je možno je detekovat v podobě destiček, globulí nebo lamel. Element M je nejčastěji zastoupen chromem, avšak zřídka niklem, kobaltem, železe, molybdenem nebo wolframem. Krystalová struktura je kubická planicentrická (FCC). Mřížkový parametr $a_0 = 1.050 - 1.070 \text{ nm}$ [9].
- **M_6C** - náhodně distribuovaný karbid s kubickou planicentrickou mřížkou (FCC). Kovová část je zastoupena zpravidla molybdenem nebo wolframem. Mřížkový parametr $a_0 = 1.085 - 1.175 \text{ nm}$ [9].
- **M_7C_3** - intergranulární karbid obecně pozorován ve tvaru kvádrů s hexagonální mřížkou u materiálů pracujících nad teplotou 1000°C. Mřížkový parametr $a_0 = 1.398 \text{ nm}$, $c_0 = 0.4523 \text{ nm}$ [9].
- **Lavesovy fáze**- mají tvar globulí, ale po expozici ve vysokých teplotách mohou mít podlouhlý nebo destičkový tvar. Tyto sloučeniny vznikají u materiálů s rozdílným poloměrem atomů 30%. Nejčastěji jsou to sloučeniny Fe_2Nb , Fe_2Ti , Fe_2Mo , Co_2Ta nebo

Co₂Ti. Lavesovy fáze mají hexagonální mřížku. Mřížkový parametr $a_0 = 0.475 - 0.495$ nm, $c_0 = 0.770 - 0.815$ nm [9, 10].

- σ - tyto fáze s tetragonální prostorově centrovanou mřížkou se vyskytuje v teplotním intervalu 540 – 980°C. Způsobuje pokles creepové odolnosti a tažnosti. Mřížkový parametr $a_0 = 0.880 - 0.910$ nm, $c_0 = 0.450 - 0.480$ nm [9, 10].

Složení mikrostruktury je ovlivňováno legujícími prvky, stejně tak je ovlivněna pevnost matrice, vylučování karbidů, odolnost vůči oxidaci nebo vysokoteplotní korozi [9]. Přehledné shrnutí účinků jednotlivých legujících prvků je uvedeno v **tabulce 4**.

Tabulka 4 Účinek legujících prvků na změny mikrostruktury.

Účinek	Legující prvek
Zpevnění tuhého roztoku	Cr, Mo, W, Ni, Nb, Ta
Stabilizace matrice (KPC, FCC)	Ni
Tvorba karbidů:	
MC	Ti
M ₇ C ₃	Cr
M ₆ C	Mo, W
M ₂₃ C ₆	Cr
Tvorba karbonitridů M(CN)	N, C
Zpevnění intermetalickými fázemi	Al, Mo, W, Ta, Ni
Odolnost vůči oxidaci	Al, Cr
Odolnost proti vysokoteplotní korozi	Th, La, Y
Odolnost proti nasíření	Cr
Zvyšují napětí do lomu	B, Zr
Usnadňují zpracování	Ni ₃ Ti

2.3. Rozdělení kobaltových slitin

Na začátku XX. století Elwood Haynes zkoumal ternární diagramy mnoha slitin, nejvíce se zaměřoval na diagramy Co-Cr-W a Co-Cr-Mo, ze kterých později vzniklo mnoho komerčně používaných slitin. Mimo jiné objevil vysokou pevnost a nerezavějící charakter binární slitiny Co-Cr, došel rovněž k závěru, že wolfram společně s molybdenem slouží jako zpevňující prvky. Pojmenoval slitiny podle svého příjmení a tento název zůstal přijat jako oficiální, používán do dnešního dne. Rozdělení slitin na bázi Co je možno uskutečnit z pohledu aplikace a chemického složení, vznikají tedy podskupiny žárovevné slitiny, s vysokou tvrdostí nebo slitiny pro magnety. Dalším měřítkem pro rozdělení kobaltových slitin je jejich způsob výroby. V neposlední řadě existuje rozdělení podle obchodních značek výrobců kobaltových slitin.

Kobaltové slitiny mají široký záběr použití a s ním spojené požadavky na materiály. Existují aplikace, kde je vyžadována velká odolnost a stálost ve vysokých pracovních teplotách. Tyto podmínky splňují žárovevné slitiny. V mnoha zařízeních a přístrojích dochází k opotřebení vlivem tření, k minimalizaci těchto jevů se používají slitiny s vysokou tvrdostí. Správný poměr wolframu a uhlíku zajišťuje v těchto slitinách míru tvrdosti a obrobitelnosti, které jsou velmi vysoké. Další skupinou jsou slitiny pro elektromagnetické použití. Díky schopnosti magnetizace jsou používány v magnetických obvodech transformátorů, rotujících zařízeních, reproduktorech, elektromotorech, radarech, separátorech nebo jako permanentní magnety. Standardním požadavkem na slitiny je korozní odolnost. Kobaltové korozivzdorné slitiny se používají v prostředích vodní páry nebo vody jako takové, avšak jejich odolnost je negativně ovlivňována existencí karbidů na hranicích zrn, způsobem výroby, přesněji tvářením popřípadě povrchovou úpravou.

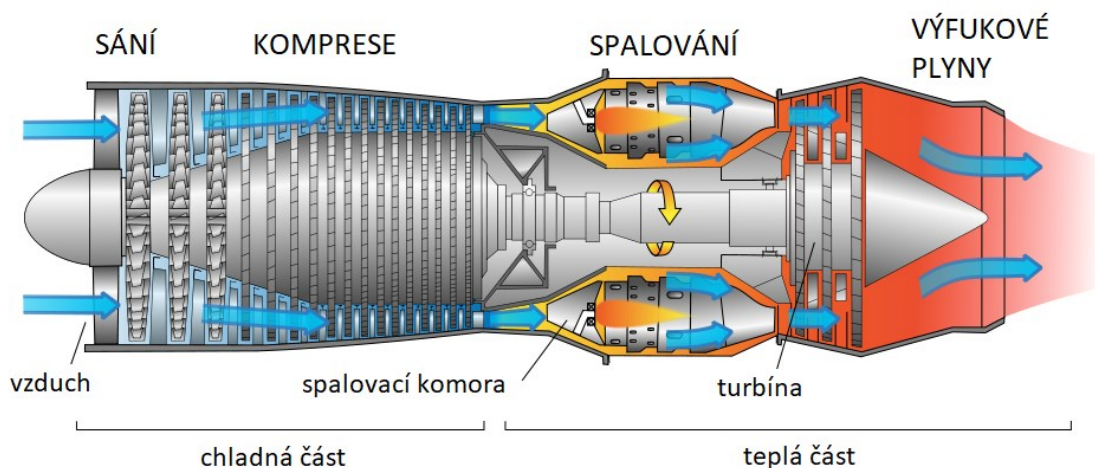
2.3.1. Žáropevné slitiny

Používány jsou v aplikacích, kde dochází k vysokým teplotám a s nimi spojené riziko tečení materiálu. Dále tyto materiály musí odolávat různým korozním prostředí a musí se zachovávat pevnost. Z pravidla tvořeny roztokem Co-Cr-Mo-Ni, zpevněny substitučně nebo disperzně pomocí karbidů. Obecné chemické složení žárovevných kobaltových slitin:

- Cr = 20 – 23 %
- W = 7 – 15 %
- Ni = 10 – 22 %
- C = 0.1 – 0.6 %
- Fe = max. 3%
- Co = zbytek do 100 %

Obrábění těchto slitin je velmi obtížné z důvodu jejich vysoké tvrdosti. Používány mohou být v petrochemii pro výrobu nádob, pump, potrubí a ventilů. Po mnoho let dominantním uživatelem a odběratelem žárovevných slitin je průmysl pro výrobu plynových turbín. V oboru technologie a konstrukce výroby plynových turbín v poválečném období došlo k výraznému pokroku. Plynová turbína může pracovat jako stacionární generátor výkonu, pohon letadla nebo jako mechanický pohon závodních automobilů, průmyslových motorů a další.

Nezávisle od použití, každá plynová turbína se skládá ze tří částí (**Obr. 4**), odlišující se velikostí a charakterem tepelného s mechanického namáhání. První částí je kompresor, kde dochází k nasávání vzduchu a následné kompresi, teploty se pohybují kolem 700°C. V druhé části- spalovací komoře, se teploty pohybují kolem 1400°C. Dochází ke smíchání stlačeného vzduchu s palivem a vytvoření směsi, která po zapálení dosahuje vysokých teplot. V poslední části, plyny proudící z komory narážejí na rotující a zároveň usměrňující lopatky a tím zajišťují pohyb [3]. Tato část se jmenuje turbína. U pozemních plynových turbín, spalujících palivo při nižších teplotách v porovnání s leteckými plynovými turbínami, je žádoucí aby odolávaly sulfidaci.



Obr. 4. Schématické zobrazení leteckého motoru.

K těmto účelům je vhodná kobaltová slitina *Haynes 188* (UNS R30188). Byla provedena zkouška odolnosti proti sulfidickému poškození. Po dobu 215 hodin byly vystaveny vzorky účinkům směsí plynů při 760 °C (**Tabulka 5**). Plyná směs obsahovala 5% H₂, 5% CO₁, 1% CO₂, 0.15% H₂S a 88.85% Ar. Parciální tlak působící síry se pohyboval v rozmezí 10⁻⁶ – 10⁻⁷ a parciální tlak kyslíku byl menší, nežli je potřebné k získání ochranného oxidu chromitého. Úbytek kovu u kobaltové slitiny byl 41 μm, v porovnání se slitinami na bázi niklu (*Haynes 617*), kde ztráta činila 127 μm. Třetím testovaným materiálem byla slitina na bázi železo-niklu (*Haynes 556*), ztráta kovu v tomto případě byla 77 μm [11].

Tabulka 5 Srovnání výsledků zkoušky odolnosti proti sulfidickému poškození slitin na bázi kobaltu, niklu a železo-niklu [11].

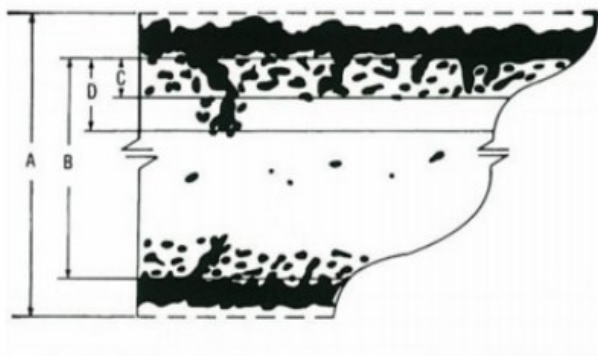
Doba zkoušení = 215 h	Zkušební teplota= 760°C		Zkušební teplota= 871°C	
	Úbytek kovu	Průměrná tloušťka nasycení	Úbytek kovu	Průměrná tloušťka nasycení
SLITINA	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]
Haynes 188	41	84	44	145
Haynes 617	127	274	197	437
Haynes 556	77	124	157	417

Při zvýšení teploty na 871°C (**Tabulka 5**) došlo k výrazné změně u niklové slitiny a slitiny na bázi niklu a železa. Kobaltová slitina reagovala nepatrně [11].

Hodnota úbytku kovu (6) a průměrná tloušťka nasycení (7) byly stanoveny měřením dle schematického **Obr. 5**. Oblast A- celková tloušťka materiálu, B- neporušený materiál, C- průměrná tloušťka nasyceného materiálu, D- maximální tloušťka nasycení [11].

$$\text{úbytek kovu} = \frac{A-B}{2} \quad (6)[11]$$

$$\text{průměrná tloušťka nasycení} = \left(\frac{A-B}{2}\right) + C \quad (7)[11]$$



Obr. 5. Schématický obrázek měření úbytku kovu a průměrné změny materiálu [11].

Přestože slitiny na bázi kobaltu nejsou používány ve vysokoteplotních oblastech tak často jako slitiny niklu, niklu a železa, nekompromisně vynikají odolností vůči sulfidaci. Tato vlastnost kobaltových slitin je opodstatněna absencí γ' a γ'' , které se rozpouštějí při vyšších teplotách.

2.3.2. Slitiny s vysokou tvrdostí

Materiály odolné vůči opotřebení rovněž těžko obrobitelné, z důvodu obsaženého uhlíku, který ovlivňuje tvárnost a odolnost proti abrazivnímu opotřebení. Wolfram spolu s uhlíkem definuje tvrdost a tvárnost těchto slitin. Během tuhnutí tyto prvky určují množství a typy karbidů v koncové mikrostruktuře. Při návrhu materiálu musí být brát zřetel na všechny tři typy opotřebení: abrazivní, adhezivní a erozivní opotřebení.

- Abrazivní opotřebení- při interakci 2 těles, které o sebe třou, proniká tvrdší materiál do měkčího a jeho část unáší pryč. Pokud se jedná o interakci 3 těles, dochází oddělování materiálu z částice, která je mezi 2 povrchy. Důležitým faktorem je drsnost povrchu. Při docílení jemného povrchu materiálu je možno omezit abrazi až na hodnoty blízké či rovné nule.
- Adhezivní- nastává v případě, že komponenty přicházejí do vzájemného styku. Nejčastějším projevem adhezivního opotřebení je zadření stroje popřípadě vytvoření studeného spoje. Pro minimalizaci pravděpodobnosti vytvoření tohoto typu poškození je nutné, aby oba používané materiály nebyly identické, aby společně nevytvářely slitiny nebo se rozpouštěly jeden v druhém. Při použití lubrikantů se rovněž snižuje šance na adhezivní opotřebení.
- Erozivní- projevuje se odstraněním částic z povrchu materiálu mechanickým působením, mimo jiné často doprovázeno chemickými, elektrickými nebo elektrochemickými vlivy. Erozivní opotřebení je vyvoláváno částicemi nesenými proudem kapaliny, plynu nebo kombinací obou.

Jedná se o materiály zvané Stelly, tvořeny nejčastěji Co-Cr s přídavkem uhlíku, wolframu a/nebo molybdenu, železa, křemíku, niklu. Obecné chemické složení [14]:

- | | |
|--------------------|------------------|
| ➤ Cr = 25 – 30 % | ➤ Ni = max. 3 % |
| ➤ Mo = max. 1 % | ➤ Si = max. 2 % |
| ➤ W = 2 – 15 % | ➤ Mn = max. 1 % |
| ➤ C = 0.25 – 3.3 % | ➤ Co = 30 – 70 % |
| ➤ Fe = max. 3 % | |

Hlavní rozdíl mezi jednotlivými materiály typu Stelly je v obsahu uhlíku a tedy v podílu karbidů v mikrostruktuře. Například u materiálu Stelly 3 s obsahem uhlíku 2.4 hm. %, karbidy tvoří asi 30 hm. % materiálu. Jedná se o karbidy M_7C_3 (Cr_7C_3) a M_6C (W_6C). Když se množství uhlíku sníží na 1hm. % (Stelly 6B), karbidy se vytvoří přibližně do 13 hm. %, jsou bohaté na chrom typu M_7C_3 . Velikost a tvar karbidů jsou silně ovlivněny rychlostí chlazení a chemickým složením. Chrom má ve Stellytech dvě role. Za prvé je obsažen ve většině karbidů a za druhé je významným legujícím prvkem v matici, poskytujícím vyšší pevnost a odolnost proti oxidaci a korozi. Wolfram a molybden zajišťují dodatečné zpevnění matrice, svým velkým atomárním poloměrem brání pohybu dislokací.

Ve větším množství ($W = 13 \text{ hm. \%}$; $Mo = 0.5 \text{ hm. \%}$) se podílí na tvorbě karbidů typu M_6C během procesu tuhnutí. Celkově zlepšují rovněž odolnost slitin proti korozi [14].

2.3.3. Slitiny pro elektromagnetické použití

Nejčastěji jsou aplikovány slitiny na bázi intermetalických sloučenin (IMC- *intermetallic compounds*). Z pohledu krystalografické struktury se liší od základních kovů a uspořádání atomů mají na dlouhou vzdálenost. Vytvářejí zvláštní krystalografické struktury, jelikož vazby mezi stejnými atomy jsou slabší v porovnání s nestejnými atomy, to znamená, že atomy stejných prvků zaujímají určité preferenční polohy a jsou obklopeny atomy druhého typu.

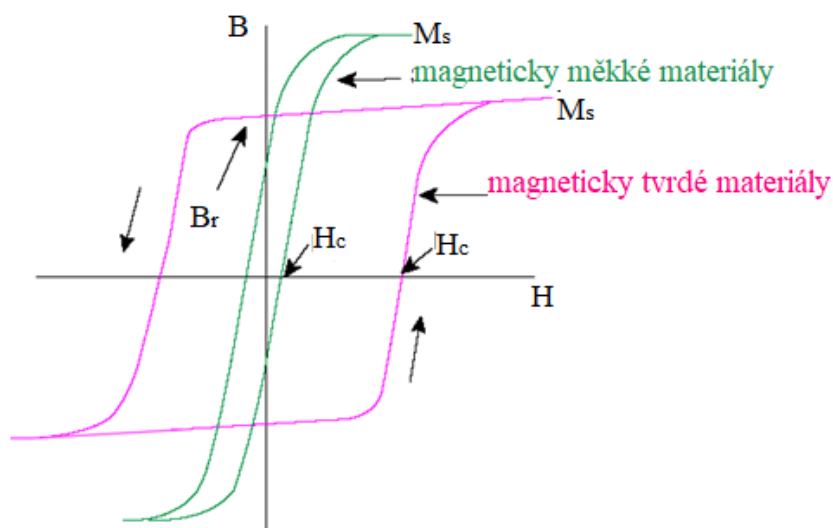
Chování materiálů při změně magnetizace jsou ovlivněny tvarem hysterezní smyčky. Šířku hysterezní smyčky vyjadřuje hodnota koercivní intenzity (H_c) a výška je stanovena hodnotou remanentní indukce (B_r).

Prvním příkladem použití jsou měkké magnety s vysokou permeabilitou, které jsou na bázi železa, kobaltu, niklu v kombinaci s křemíkem nebo hliníkem. Magneticky měkké materiály se dají snadno zmagnetizovat a používají jako součástky rotačních strojů nebo magnetické obvody transformátorů. Hysterezní smyčka měkkých magnetů se vyznačuje úzkým tvarem. Remanentní indukce nabývají malých hodnot, což způsobí, že po odstranění vnějšího magnetického pole zůstává jejich vlastní magnetické pole malé.

Magneticky tvrdé materiály jsou poměrně odolné vůči zmagnetování. Jejich hysterezní smyčka je široká a nižší v porovnání s magneticky měkkými materiály. Po odstranění vnějšího magnetického pole u magneticky tvrdých materiálů nedochází ke změně, zůstávají nadále zmagnetovány a chovají se jako permanentní magnety. Mezi představitele patří tvrdé ferity, slitiny AlNiCo s různými poměry prvků a materiály na bázi kovů vzácných zemin. Obecné chemické složení AlNiCo magneticky tvrdých materiálů [13, 14]:

- Al = 8 %
- Ni = 14 %
- Co = 5 – 35 %
- Cu = 4 %
- Ti = 5 %

Z důvodů vysokých obsahů kobaltu (až 35%) se ekonomicky nevyplácí používat tyto magnety pro běžné aplikace. Mezi tvářitelné slitiny patří FeCoV a FeCrCo, ze kterých lze vyrobit pásy s malou tloušťkou ($> 0,25\text{mm}$), tyče popřípadě dráty. Díky vlastnosti tvářitelnosti za studena jsou získávány vybrané typy anizotropních vlastností a ve směru tváření zlepšení magnetických vlastností. Tyto slitiny dovolují získávat výrobky permanentních magnetů v různých velikostech a tvarech. Komplikovanější tvary jsou vyráběny metodami lisování, řezání s následným ohýbáním a stříháním z tenkého pásu, který představuje v procesu výroby polotovary. Tyto magnety se používají jako součástky kompasů, informačních displejů nebo indikačních prvků [13]. Schématické porovnání hysterezních smyček magneticky tvrdých a měkkých materiálů je zobrazeno na **Obr. 6**. Na ose y je vyjádřena hodnota intenzity vnějšího magnetického pole (B) nebo magnetizace (M) a na ose x se nachází intenzita magnetického pole (H).



Obr. 6. Hysterezní smyčky magneticky měkkých a tvrdých materiálů.

Speciální kategorií magneticky tvrdých materiálů jsou permanentní magnety na bázi vzácných zemin a kobaltu. Často jsou označovány jako RE/Co,Fe a zastupují nejsilnější dostupné magnety na trhu. Nejčastěji se vyrábí z neodymu, samaria a přechodového kovu kobaltu nebo železa. Jejich výroba je složitější, jelikož není možné je odlévat, tudíž jsou vyráběny spékáním jemných prášků. Lanthanoidy jsou feromagnetické a jejich Curieova teplota je nižší než pokojová, přidáním kobaltu, jehož Curieho teplota je vysoká, se tento nedostatek vykompenzuje. Dovolují použití i za vyšších teplot $\pm 350^{\circ}\text{C}$ [13].

Jedná se o tělesa, která byla vystavena vnějšímu magnetickému poli a jsou trvale zmagnetizována. Vytváří trvalé magnetické pole bez vnějšího elektrického proudu. K zabránění odmagnetování, je nezbytné zajistit vysokou koercitivní intenzitu magnetického pole při procesu magnetizace. Používají se v generátorech, elektromotorech, reproduktorech, radarech, magnetických separátorech a přídržných průmyslových systémech [13].

2.3.4. Slitiny korozně odolné

jsou navrhovány tak, aby odolávaly koroznímu prostředí a zároveň zachovávaly všechny vlastnosti. Odlévané slitiny mají sníženou korozní odolnost, která je ovlivňována segregací prvků, nehomogenitou složení struktury, legujícími prvky a povrchovou úpravou materiálu. Lepších výsledků dosahují slitiny s nižšími obsahy uhlíku ($< 0.8\%$ C) a homogenní mikrostrukturou po procesu tváření. V praxi je požadováno, aby slitiny odolávaly působícímu opotřebení, koroznímu prostředí a aby byla zachována vysoká pevnost materiálu. Všechny tyto vlastnosti snoubí v sobě nízkouhlíková slitina CoNiCrMo, kde molybden vystupuje jako prvek zvyšující odolnost vůči působení korozních médií. Obecné chemické složení slitin korozně odolných charakterizuje slitina Duratherm 600 (R30600) [14]:

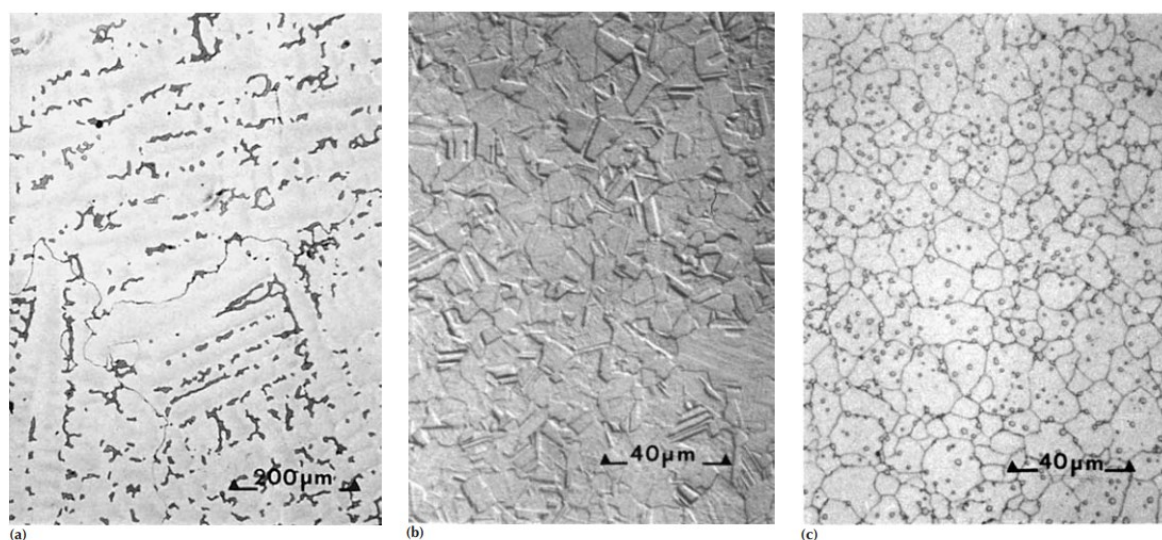
- | | |
|-------------------|---------------|
| ➤ Co = 41,5 % | ➤ Si = 0.4 % |
| ➤ Cr = 12 % | ➤ Mn = 0.75 % |
| ➤ W = 3.9 % | ➤ Ti = 2 % |
| ➤ Mo = 4 % | ➤ Al = 0.7 % |
| ➤ C = max. 0.05 % | ➤ Be = 0.05 % |
| ➤ Fe = 8.7 % | ➤ Ni = 25 % |

Výborných výsledků rovněž dosahují slitiny připravované práškovou metalurgií, které jsou používány pro lékařské účely jako biokompatibilní materiály.

2.3.5. Slitiny pro lékařské účely

Pro výrobu biokompatibilních materiálů jsou ve velké míře aplikovány slitiny na bázi kobaltu. Nejčastěji jsou používány pro výrobu náhradních kyčlí a kloubů obecně, implantátů, které slouží k zafixování fraktury kostí (svorky, kostní šrouby, destičky, apod.), nosné konstrukce pro srdeční chlopně, zubní náhrady (implantáty, můstky). Biokompatibilita je souhrnem vlastností materiálu, které se charakterizují stálostí materiálu v tělesných tekutinách, nereagují s okolní tkání, nevyvolávají zánětlivé reakce, nejsou karcinogenní, neuvolňují toxické látky a nesmí ovlivňovat funkčnost orgánů.

Tyto slitiny jsou odolné proti korozi, opotřebení nebo únavě, mají dobrou pevnost a tažnost. Jak je vidět v **tabulce 6**, vlastnosti kobaltových slitin pro medicínské účely jsou ovlivnitelné zpracováním. Na obrázku 7 je znázorněn rozdíl mezi různými typy zpracování. Litá struktura (**Obr. 7a**) má největší zrna, karbidy jsou hrubé. U kované slitiny (**Obr. 7b**) se objevuje jemnozrnná struktura a v porovnání s litou strukturou dosahuje vyšších pevnostních hodnot. Nejvyšších pevností dosahuje materiál připravený izostatickým lisováním za tepla (**Obr. 7c**), má nejjemnější zrna a je zpevněn karbidy uvnitř zrn. Chemické složení vybraných kobaltových slitin je uvedeno v **tabulce 7**.



Obr. 7. Mikrostruktura chirurgických implantátů ze slitiny Co-Cr-Mo vyrobených 3 různými metodami; a) litý stav, b) kovaná tyč, c) izostatické lisování za tepla [14].

Tabulka 6 Mechanické vlastnosti kobaltových biokompatibilních slitin [14].

Mechanické vlastnosti kobaltových slitin pro lékařské účely						
ASTM označení	Slitina	stav	R _e [MPa]	R _m [MPa]	ε [%]	E [GPa]
F75	Co-Cr-Mo	litý	450	655	8	248
F799	Co-Cr-Mo	po termomechanických procesech	827	1172	12	-
F90	Co-Cr-W-Ni	kovaný	379	896	-	242
F562	Co-Ni-Cr-Mo	žiháný	241- 448	793- 1000	50	228
		po stárnutí	1586	1793	8	-
Poznámky: R _e - mez kluzu, R _m - mez pevnosti, ε- prodloužení, E- modul pružnosti						

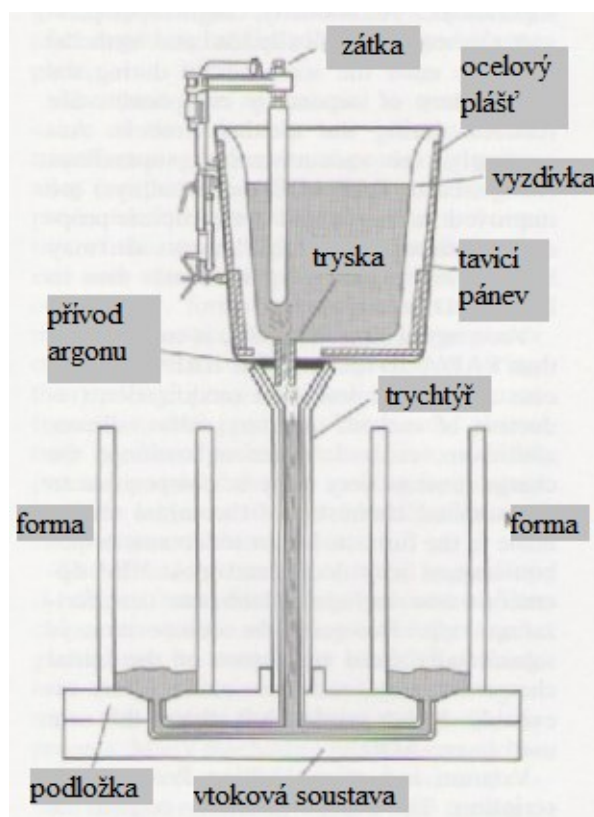
Tabulka 7 Chemické složení kobaltových slitin pro lékařské účely [14].

Chemické složení kobaltových slitin pro lékařské účely [hm. %]									
ASTM označení	Co	Cr	Ni	Mo	Fe	C	Mn	Si	ostatní
F75	zbytek	27-30	1	5-7	0.75	0.35	1	1	-
F90	zbytek	19-21	9-11	-	max. 3	0.05-0.15	1-2	0.4	14-16 W
F562	zbytek	19-21	33-37	9-10.5	max. 1	max. 0.025	max. 0.15	max. 0.15	max. 1 Ti

2.4. Výroba Co slitin

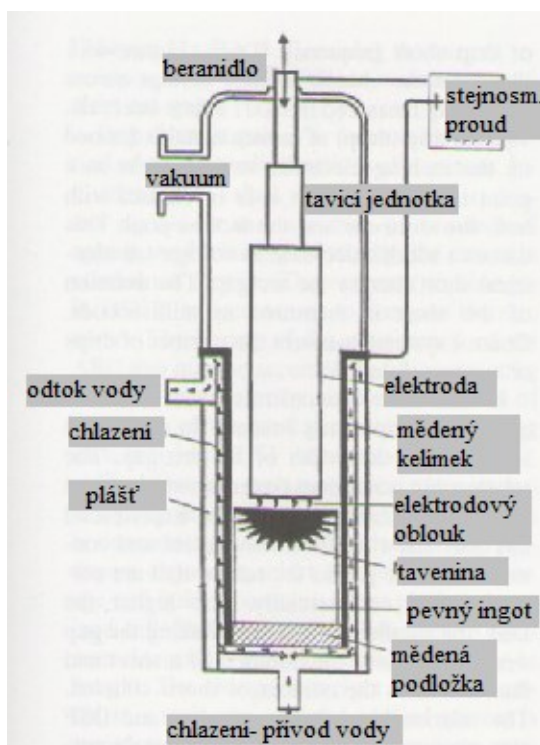
Výroba kobaltových slitin se značně liší v závislosti na jejich požadovaných vlastnostech, obsahu uhlíku a způsobu vytvrzování. Obecně platí, že vysoce legované slitiny odolné proti opotřebení, jako například Stellite 6B jsou jednodušší na výrobu, zatímco materiály vysoce odolné proti korozi s vyšším obsahem niklu (například MP3N) vyžadují složitější výrobní procesy [9, 14]. Z pohledu výroby je možno rozdělit slitiny na odlévané, tvářené a vyrobené práškovou metalurgií.

- Tavení v elektrické obloukové peci (*angl. EAF/AOD process- electric arc furnace/argon oxygen decarburization*)- tento proces byl vyvinut v 60. letech XX. století pro efektivní tavení ocelí s vysokým obsahem chromu ($> 11.5\%$), jednalo se o nerezavějící oceli [9]. Vsázka je tavena v peci (**Obr. 8**), po odkrytí zátky (šípu) vytéká tavenina trychtýřem, přes vtokovou soustavu do forem, ve kterých následně tuhne a přejímá jejich tvar. Přívod argonu je umístěn těsně pod dnem tavicí pánve, kolem trysky.



Obr. 8. Schéma tavení v elektrické obloukové peci [9].

- Tavení v indukční peci- u kobaltových slitin není nutné využívat vakuových technologií, proto jsou voleny metody tavení na vzduchu. Vakuové tavení může podpořit čistotu slitin a zvyšovat pevnost a tažnost [9].
- Vakuové obloukové přetavení- ingot zde představuje katodu, zapojenou v systému stejnosměrného proudu. Ve chvíli kdy začne hořet oblouk, katoda (ingot) se začíná natavovat. Kapky taveniny putují přes vakuum, za současného čištění, do vodou chlazené měděné nádoby. V této formě dochází k dalšímu čištění od pevných nečistot, jako například nitridy, oxidy. Děje se to vlivem flotace, tudíž nečistoty se pohybují směrem k povrchu. Celý proces je schematicky zobrazen na **Obr. 9**. Výsledný tuhý kov má usměrněnou strukturu [9, 14].



Obr. 9. Schéma vakuového obloukového přetavení [9].

2.4.1. Odlévání kobaltových slitin

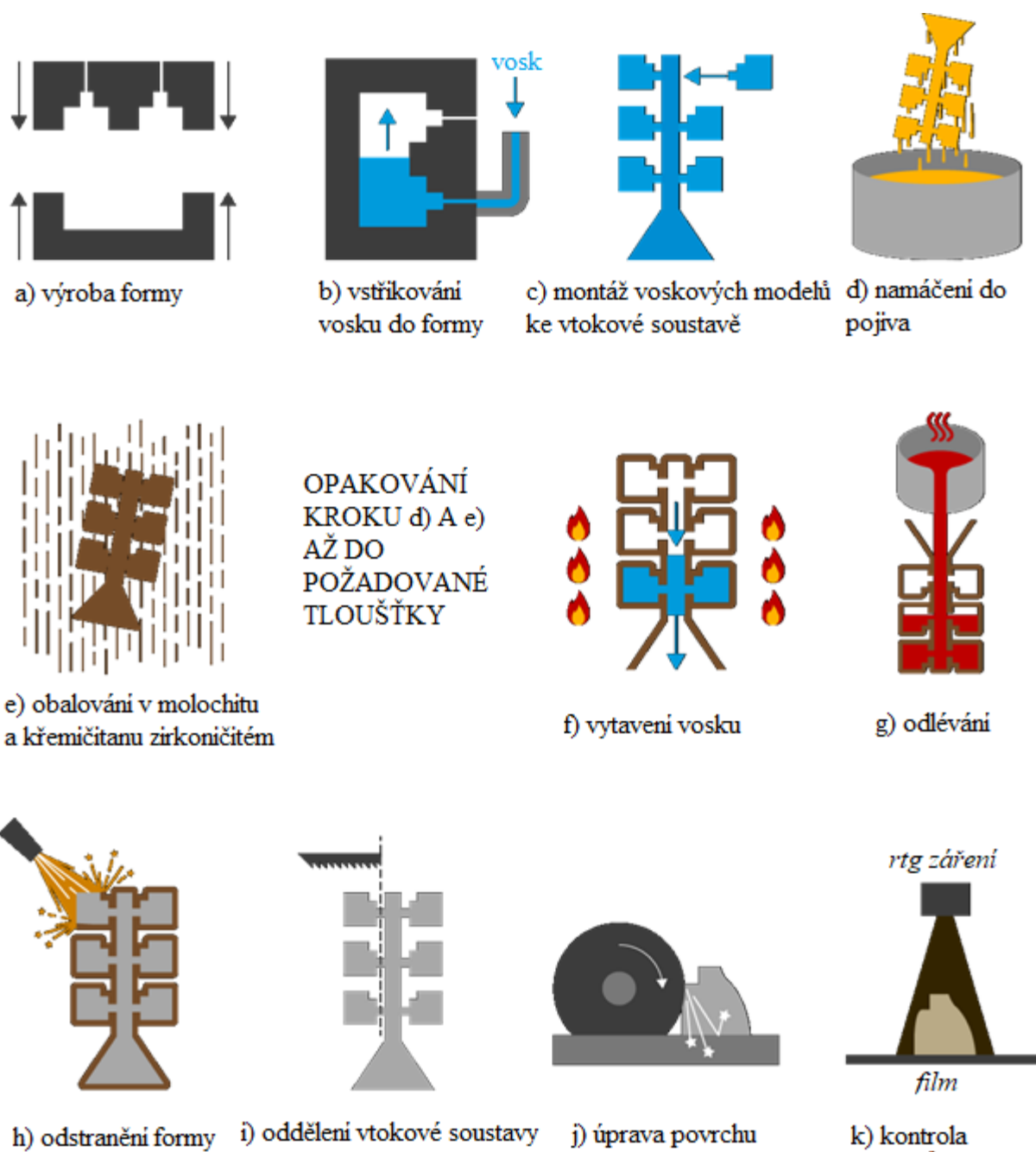
Používanou technologií pro odlévání kobaltových slitin je technologie přesného lití metodou vytavitelného modelu, která dovoluje vyrobit tvarově složité součásti o přesném chemickém složení. Tato technologie zároveň přináší úspory na obrábění.

Celý proces (**Obr. 10**) začíná výrobou voskového modelu, nástřikem na vstřikovacím lisu do kovové formy. Následuje ruční montáž vtokové soustavy a tím vzniká tzv. soubor. Temperováním voskové hmoty souboru dochází k odmaštění od zbytků separačního prostředku.

Dále je potřebná keramická skořepinová forma. Ta se vyrábí postupným obalováním voskového modelu, nejprve se namáčí do pojiva (molochitová břečka) a následně do posypu (molochit). Obal této formy je na bázi křemičitanu zirkoničitého a zpevňující vrstvy na bázi molochitu. Namáčení do pojiva a obalování se opakuje až do požadované tloušťky. Je nutné, aby skořepinová forma byla suchá v celém objemu. Následuje vytavení voskové hmoty ze skořepinové formy. Pro zvýšení pevnosti této formy je vypalována v elektrické odporové peci.

V tomto stavu je vhodná k založení do tavicí vakuové pece, potažmo k vlastnímu odlití. Po odlití je soubor volně ochlazován až do pokojové teploty, následuje odstranění skořepinové formy, oddělení vtokové soustavy a na konec čištění povrchu odlitku tryskáním.

Finální úprava odlitků spočívá v ručním broušení vad a zbytků po odstraněných výfucích. Kontrola odlitků je prováděná nedestruktivní metodou pomocí rentgenového záření [9].



Obr. 10. Schématický postup přesného lití [9].

2.4.2. Tváření kobaltových slitin

Smyslem těchto mechanických, mechanicko – tepelných operací je změna materiálu do konečného tvaru. Působící síly mohou být statické, v tom případě se jedná o válcování nebo dynamické, například kování, ražení, protlačování. Z geometrického pohledu je tváření rozděleno na plošné a objemové. U plošného nedochází ke změně tloušťky a příkladem může být hluboké tažení, stříhání a ohýbání. Objemové tvářecí procesy mění materiál ve všech směrech, jedná se o lisování, válcování, ražení, tažení a protlačování. Tváření kobaltových slitin je ovlivněno chemickým složením a s ním spojenou mikrostrukturou. Legující prvky, jako například Mg, dokážou prodloužit procesní interval. Velmi nežádoucí mikrostrukturou jsou tenké karbidické vrstvy na hranicích zrn, které se tvoří v procesu tváření a nepříznivě ovlivňují mechanické vlastnosti [9, 14].

Jedním z těchto procesů je kování, je to mechanicko – tepelné tváření, sloužící k navýšení houževnatosti. Tvářený materiál je nejprve zahřát na pracovní teplotu, která se pohybuje v rozmezích nad mezí pružnosti, ale pod mezí pevnosti. V **tabulce 8** se nachází přehledové teploty kování, které se pohybují od 1150°C až do 1230°C [9, 14]. Stupeň prokování je oceňován od 1 do 5, kde 1 je vynikající a 5 uspokojivá kovatelnost. Pevnost kobaltových slitin za zvýšených teplot (kování) je mnohem vyšší než u slitin na bázi železa nebo niklu.

Tabulka 8 Teploty a stupně prokování kobaltových slitin [9].

Název slitiny	Teplota kování [°C]	Stupeň prokování
J1570	1175	2
J1650	1150	2
Stellite 25	1230	3
S816	1150	4
Hayness 188	1205	3

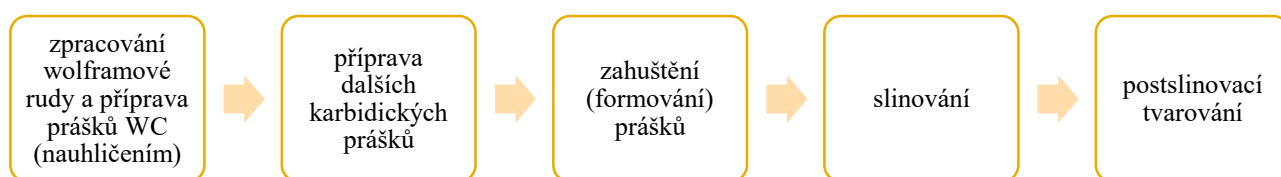
V důsledku toho musí být i tlaky mnohem vyšší v porovnání se slitinami na bázi niklu a železa. U kování je velké riziko tuhnutí těchto slitin i za vysokých teplot, proto je nutné ingoty často ohřívat. Podmínky kování mají velký vliv na velikost zrn, už při zahřátí nad teplotu 1175°C dochází k růstu zrna, tudíž ke snížení tažnosti, vrubové houževnatosti a únavové pevnosti.

Pro optimální podmínky kování je důležité, aby byly polotovary dlouho a rovnoměrně nahřívány. Po procesu kování následuje ohřátí na teploty v rozmezí 30 až 85°C nad teplotou kování, kde dochází ke zjemnění zrna. Pokud se materiál výrazně nemění, je potřeba snížit teplotu a pokračovat v kování. Aby se zabránilo abnormálnímu růstu zrna během následného žíhání, redukce materiálu musí být nad hodnotou 5%.

Tváření za pokojových teplot je aplikováno u žáruvzdorných materiálů. Nejčastěji se jedná o ohýbání, tažení nebo protlačování.

2.5. Kobaltové slitiny vyrobené práškovou metalurgií

Metodou práškové metalurgie (P/M) je vyráběno několik slitin typu Stellite. Obvykle obsahují maximálně 1% boru pro efektivnější slinování. Tato metoda je volena v případech, kdy se jeví jako nejefektivnější z pohledu rychlosti produkce v souladu s ekonomickými náklady, například pokud se jedná o velkoobjemové produkce malých komponent tvarově jednoduchých. Produkty práškové metalurgie mají vynikající odolnost proti opotřebení a mechanické vlastnosti poskytující spolehlivost v oblasti letectví, kosmonautiky, obrábění [14]. Nejdostupnějšími materiály jsou destičky obráběcích a rychlořezných strojů. Jeden z typů těchto materiálů jsou slinuté karbidy na bázi WC-Co. Obecně výroba metodou práškové metalurgie se skládá z 5 kroků (**Obr. 11**), v tomto případě se jedná o výrobu slinutých karbidů na bázi WC-Co. Jednotlivé kroky se u jiných materiálů výrazně neliší. Mikrostruktura slitin typu Stellite obsahuje kombinace karbidů M_7C_3 , M_6C a $M_{23}C_6$ nacházejících se v matici Co-Cr-W [14].



Obr. 11. Výrobní proces slinutých karbidů na bázi WC-Co.

2.6. Kobaltové slitiny ve sklářském průmyslu

Žáropevné slitiny na bázi kobaltu jsou využívány mezi jinými i ve sklářském průmyslu pro výrobu razníků, forem, popřípadě rozvlákňovacích jednotek. Materiály používané ve sklářském průmyslu mají jednu společnou vlastnost, a tedy, že jsou v přímém kontaktu s tekutou sklovinou, tudíž musí splňovat specifický soubor požadavků, jež je uveden na **Obr. 12**. Z hlediska pevnosti, formy a razníky nejsou vysoce mechanicky namáhány, proto při volbě materiálu pro tyto produkty, do požadavků na mechanické vlastnosti nepatří smluvní mez kluzu ($R_{p0,2}$), mez pevnosti (R_m), tažnost (A), kontrakce (Z) nebo vrubová houževnatost (KCU) [15].



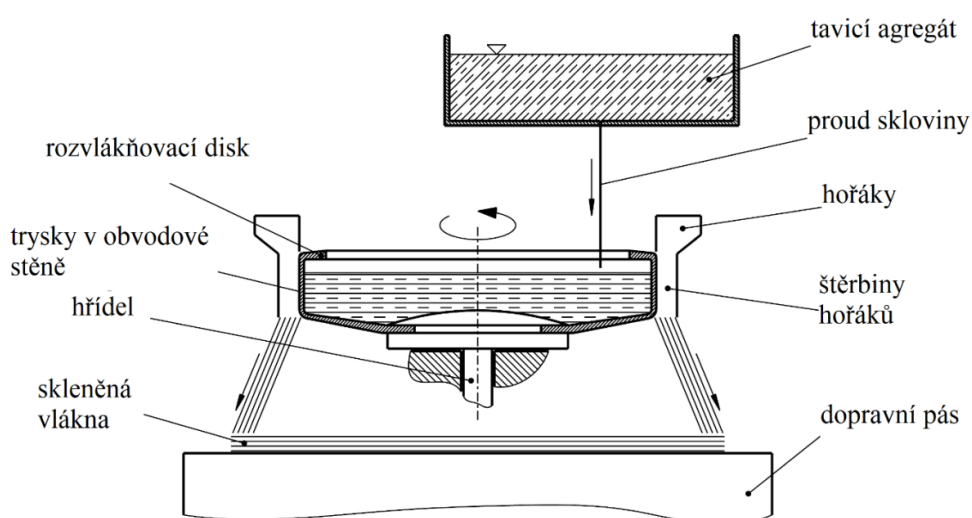
Obr. 12. Požadavky na materiály přicházející do styku s tekutou sklovinou.

2.6.1. Rozvlákňovací hlavy pro sklářské nástroje, požadavky na vlastnosti a výroba

Naopak u *rozvlákňovacích jednotek*, které jsou mechanicky i tepelně namáhány, platí opačný přístup. Nejvíce zatěžovanou částí je rozvlákňovací disk (**Obr. 13**). Kromě základních mechanických vlastností, jako A , Z , $R_{p0,2}$, R_m , KCU , hraje významnou roli odolnost materiálu proti tečení. Creepová odolnost je charakterizována dobou do lomu (t_f) a lomovým prodloužením (ϵ_f) [15, 16, 17].

Skleněná vlákna (**Obr. 13**) se vyrábějí s využitím odstředivé síly a kinetické energie horkých spalín. V tavicím agregátu dochází zahřátí skloviny na teplotu 1000 – 1050°C. Proud skloviny, vytékající z tavicího agregátu, dopadá na dno rozvlákňovacího disku. Upevněn na hřídel provádí otočný pohyb při $\pm 2300 \text{ min}^{-1}$ čímž působí na sklovinu odstředivou silou. Tekutá sklovina je odváděna vysokou rychlostí tryskami do hořáků, odkud štěrbinami dopadá na dopravní pás. Ztuhlá skelná vata je dále zpracovávána podle potřeby. Vzniklá vlákna jsou pevná, pružná a jejich průměr se pohybuje mezi 7 až 10 μm .

K výrobě rozvlákňovacích jednotek je používána technologie přesného lití metodou vytavitelného modelu, popsána v kapitole 2.4.3.



Obr. 13. Schéma rozvlákňovací jednotky [16].

3. Praktická část

3.1. Materiál a experimentální technika

Pro materiálovou analýzu byly dodány vzorky dvou typů kobaltových superslitin, a to Cobalt stellit (dále pouze Co stellit) a URSA stellit. Pro materiálovou analýzu byly připraveny metalografické výbrusy pro strukturně fázovou analýzu, stanovení chemického složení a obsahu škodlivých plynů. Chemické složení bylo stanoveno pomocí rtg. fluorescenčního spektroskopu SPECTRO XEPOS, obsahy C, S a O, N pomocí analyzátoru LECO. Strukturní analýza obou vzorků byla provedena optickým světelným mikroskopem OLYMPUS GX 51. Pozorované vzorky byly elektrolyticky naleptány (leptadlo: 100ml H₂O + 10g FeCl₃ + 5ml HCl) po dobu 15s. Fázová analýza byla provedena řádkovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-6490 LV s energiově disperzním analyzátorem Orford INCA x-act.

Rozvlákňovací disky byly vyrobeny technologií přesného lití metodou vytavitelného modelu (*Obr. 14*). Sestava se skládá z licí nálevky, výfuků, rozvlákňovacího disku a rozváděcích kanálů.



Obr. 14. Sestava pro odlévání [18].

Technologický předpis tavení a odlévání slitin je uveden na **Obr. 15**. Odlití slitin bylo provedeno při teplotě kovu 1590 – 1600°C, přičemž teplota skořepiny byla 1050°C. Následovala aplikace exozásypu. Tepelné zpracování představovalo rozpouštěcí žihání po dobu minimálně 4 hodin při teplotě 1150°C, následovalo chlazení na vzduchu. Skořepinové formy (**Obr. 16**) jsou před žiháním u vtokové části obalovány žáruvzdornou izolací o tloušťce 13mm (Sibral).

Číslo modelu:	Název odlitku:	Vsázka:	Sifonová pánev:	Filtr:
817 019	Disk	3ks/150kg	ANO	ANO
Exozásyp:	Dezoxidace:	Udírna	Materiál:	Ø filtru:
ANO	Mischmetal	NE	Co-Stellit	70x25

Způsob dezoxidace:

Technologické hodnoty tavení a odlévání:

Teplota žihání	Čas žihání	Teplota přehřátí	Teplota lití	Poznámka
1050°C	min 4 hodiny	1620 ± 10°C	1600 ± 10°C	Ne

- Při větším poměru nového materiálu proti vratu je třeba zvýšit lící teplotu na 1620°C.
- Po odlití aplikovat exozásyp.
- Po odlití ponechat odlitek na lícím poli min. 20 minut nebo oddělat před odlitím další tavby.
- Se skořepinou po odlití manipulovat šetrně.
- Skořepinu vytloukat po odlití min. po 8 hodinách.

Obr. 15. Technologický předpis pro tavení a odlévání kobaltových superslitin [18].



Obr. 16. Způsob izolace skořepin [18].

Obě slitiny jsou používány na výrobu rozvlákňovacích disků, jako součástí rozvlákňovacích hlav sklářských nástrojů. Jelikož přicházejí do styku s tekutou sklovinou, jedná se o žáropevné materiály.

3.2. Výsledky a diskuze

3.2.1. Chemické složení a stanovení obsahu plynů

Z uříznutých vzorků obou slitin byly pro následující analýzy nejdříve připraveny metalografické vzorky. Při vizuální kontrole byly u rozvláknovacího disku vyrobeného ze slitiny Co stellite pozorovány na povrchu zřetelné vady (**Obr. 17**), a na uříznutém vzorku i trhliny (**Obr. 18**).



Obr. 17. Vady na povrchu rozvláknovacího disku.



Obr. 18. Trhlina v rozvláknovacím disku.

Výsledky chemického složení slitiny URSA stellit jsou uvedeny v **tabulce 9**, v **tabulce 10** je prezentováno chemické složení slitiny Co stellit. Základními prvky obou slitin je kobalt (Co), chrom (Cr) a nikl (Ni). Obsah chromu je v obou slitinách podobný (± 30 hm. %), avšak podíl niklu a kobaltu se liší. Slitina URSA stellit obsahuje cca 30 hm. % Cr a cca 23 hm. % Ni, u druhé slitiny, Co stellit, je rozdíl mezi obsahem chromu (cca 31 hm. %) a niklu (cca 11 hm. %) výraznější. URSA stellit je navíc obohacen o ± 5 hm. % Fe.

Prvky tvořící matici, kobalt, železo a nikl, tvoří asi 60 hm. %. Obě slitiny obsahují významný podíl W, u slitiny URSA stellit doplněn tantalem a křemíkem. Právě tyto prvky by se měly podílet na zpevnění, vytvořením karbidického skeletu. Stanovené složení je v souladu s deklarovanými hodnotami výrobce.

Významné je stanovení obsahů škodlivých prvků kyslíku a dusíku. Přípustné obsahy se pohybují v rozmezí 20 – 40 ppm. Tento rozsah byl splněn pouze u slitiny URSA cobalt, kde se obsahy těchto plynů pohybovaly pod spodní hranicí přípustnosti a to v obou případech pod 10 ppm (vždy průměr z 5 měření). V případě slitiny Co stellit však hodnoty škodlivých plynů ležely nad horní hranicí přípustnosti a to zejména obsah kyslíku, O – 95 ppm, N – 45 ppm (vždy průměr z 5 měření).

Tabulka 9 Chemické složení slitiny URSA stellit [hm. %].

	C	Cr	Ni	W	Fe	Mn	Ta	S	Si	P	Co
tavba	0.7	29.5	23.4	7	4.8	0.22	2.4	0.001	0.90	0.002	zbytek

Tabulka 10 Chemické složení slitiny Co stellit [hm. %].

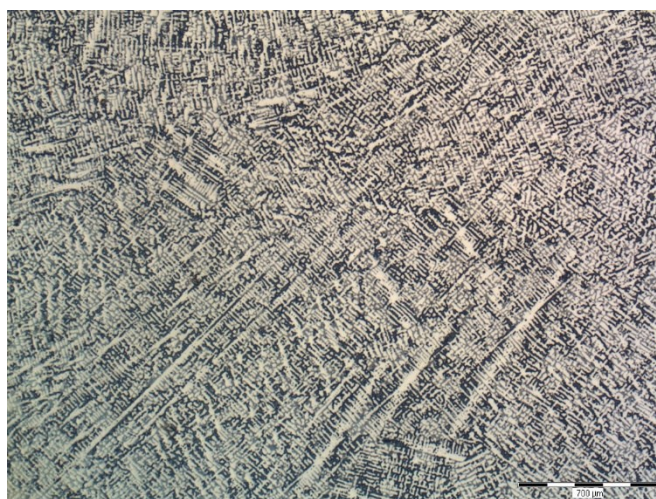
	C	Cr	Ni	W	Fe	Mn	Nb	S	Si	P	Co
tavba	0.67	31.11	11.48	8.41	0.48	0.19	2.48	0.009	0.32	0.008	zbytek

3.2.2. Mikrostruktura

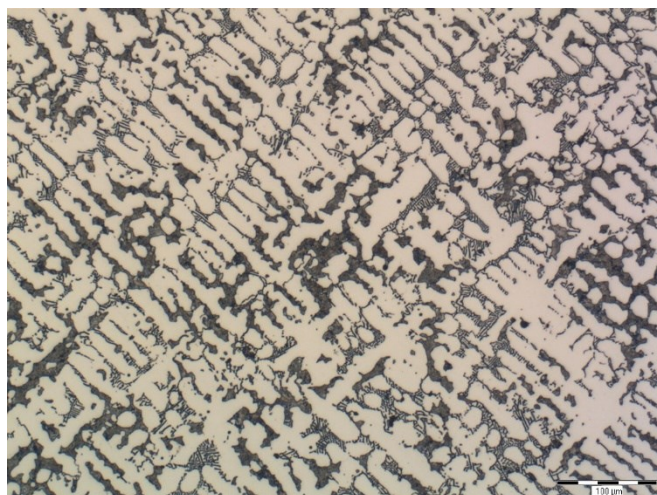
Mikrostruktura zkoumána světelným mikroskopem po leštění a leptání má u obou slitin dendritickou morfologii. Matrice je tvořena austenitickým tuhým roztokem Co a primárně vyloučenými karbidy, které tvoří skelet na rozhraní buněk lící struktury. Karbidy jsou vyloučeny rovněž ve formě eutektika [19, 20].

Na **Obr. 19. – 24.** je mikrostruktura slitiny URSA stellit. **Obr. 19** a **Obr. 22.** znázorňují dendritickou strukturu, **Obr. 20.** a **Obr. 23.** vyloučené primární fáze na rozhraní buněk, **Obr. 21.** a **Obr. 24.** zachycují detail karbidického eutektika. U slitiny URSA stellit nebyl pozorován rozdíl mezi strukturou na okraji a ve středu vzorku.

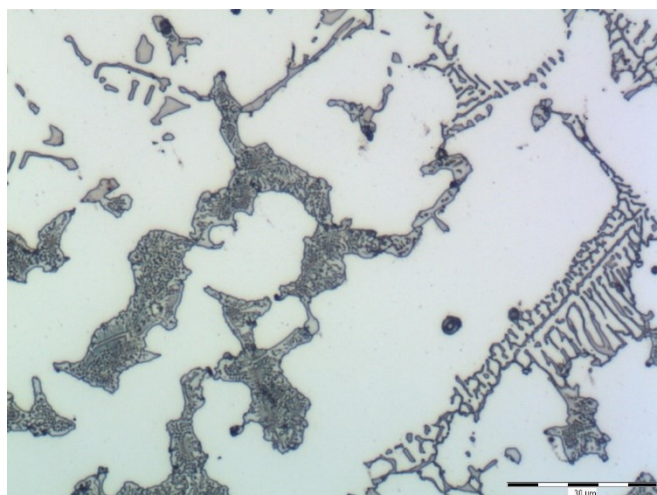
Mikrostruktura slitiny Co stellit se nachází na **Obr. 25.** až **Obr. 30.** Na **Obr. 25.** a **Obr. 28.** je zobrazena dendritická morfologie, na **Obr. 26.** a **Obr. 29.** se nachází vyloučené primární fáze na rozhraní buněk. Detaily karbidického eutektika zachycují **Obr. 27.** a **Obr. 30.** Pouze u slitiny Co stellit je znatelný rozdíl mezi segregací karbidů na okraji a ve středu vzorku. Na okraji dochází k výraznější segregaci. **Obr. 31.** zobrazuje trhlinu s oxidy u slitiny Co stellit..



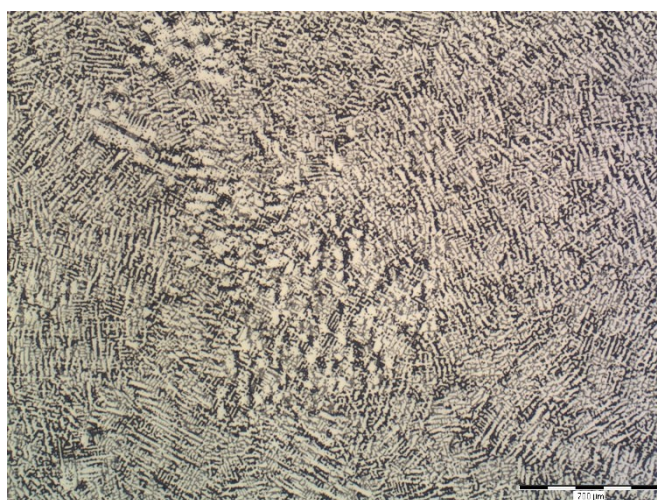
Obr. 19. Dendritická morfologie slitiny URSA stellit – okraj vzorku.



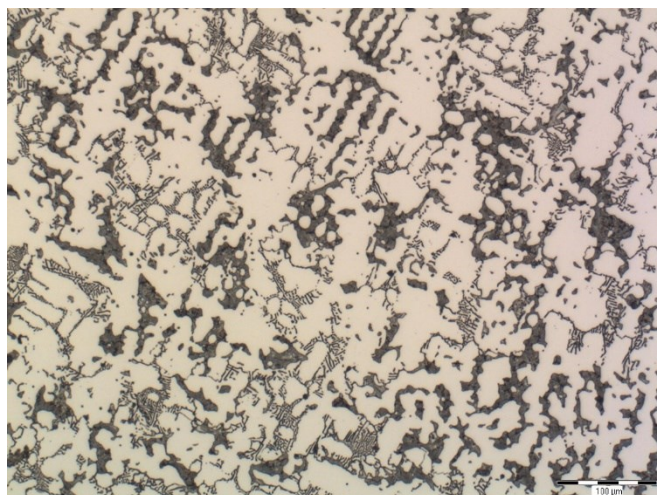
Obr. 20. Vyloučené primární fáze na rozhraních buněk u slitiny URSA stellit – okraj vzorku.



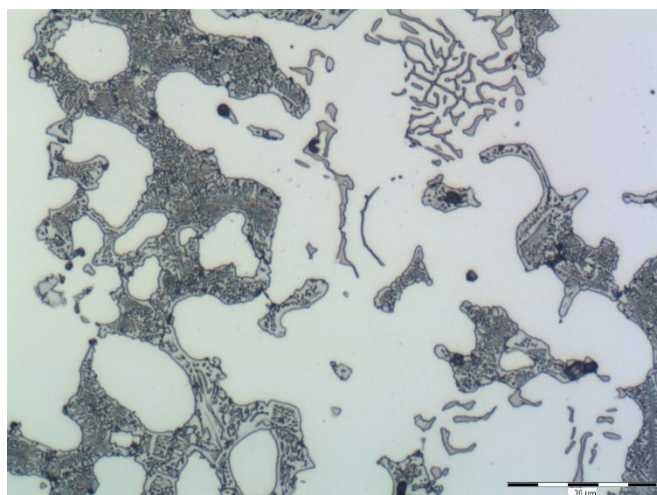
Obr. 21. Karbidické eutektikum slitiny URSA stellit – okraj vzorku.



Obr. 22. Dendritická morfologie slitiny URSA stellit – střed vzorku.



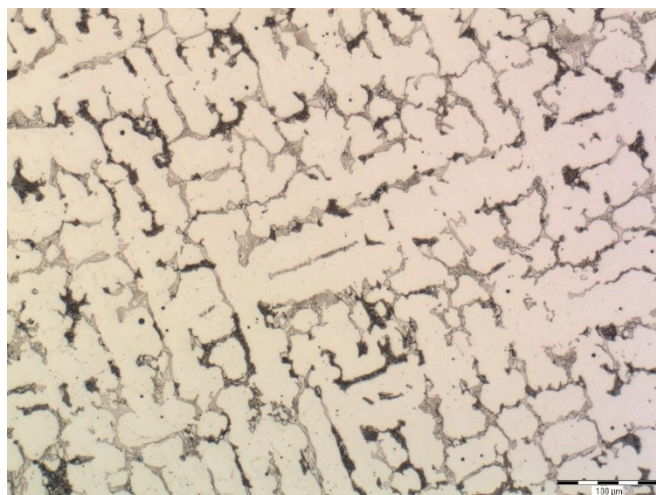
Obr. 23. Vyloučené primární fáze na rozhraních buněk u slitiny URSA stellit – střed vzorku.



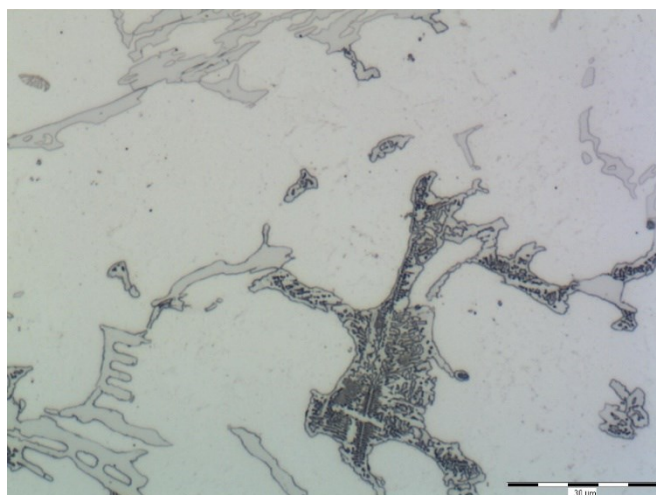
Obr. 24. Karbidické eutektikum slitiny URSA stellit – střed vzorku.



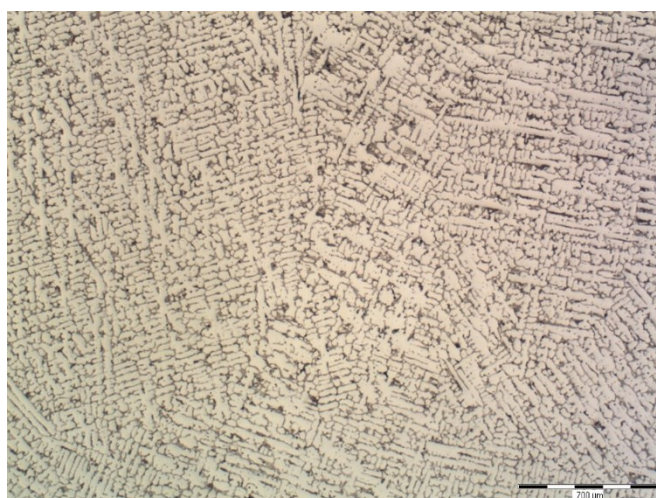
Obr. 25. Dendritická morfologie slitiny Co stellit – okraj vzorku.



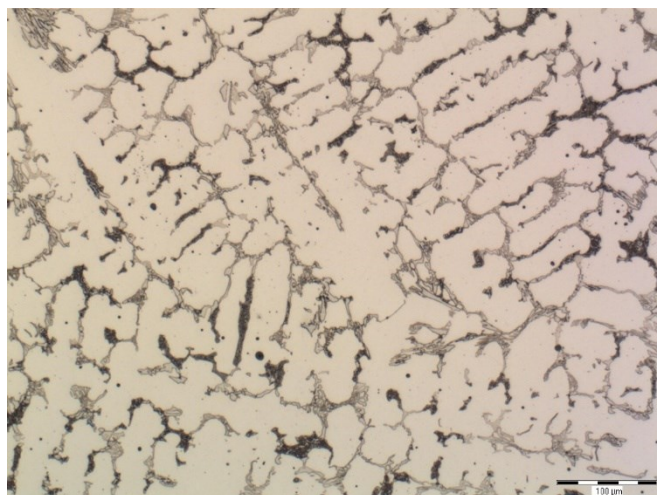
Obr. 26. Vyloučené primární fáze na rozhraních buněk u slitiny Co stellit – okraj vzorku.



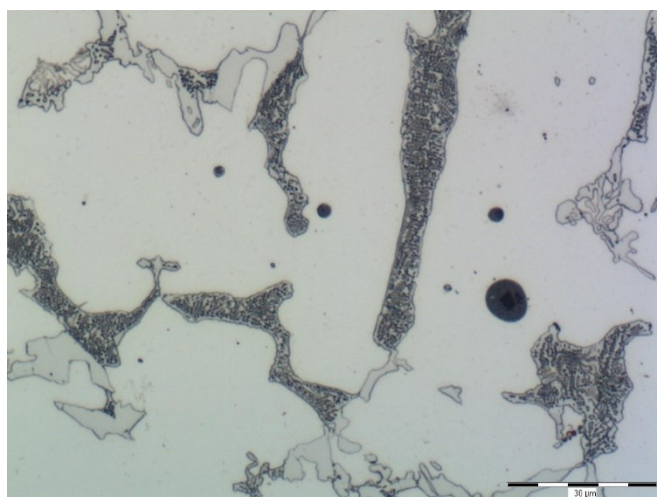
Obr. 27. Karbidické eutektikum slitiny Co stellit – okraj vzorku.



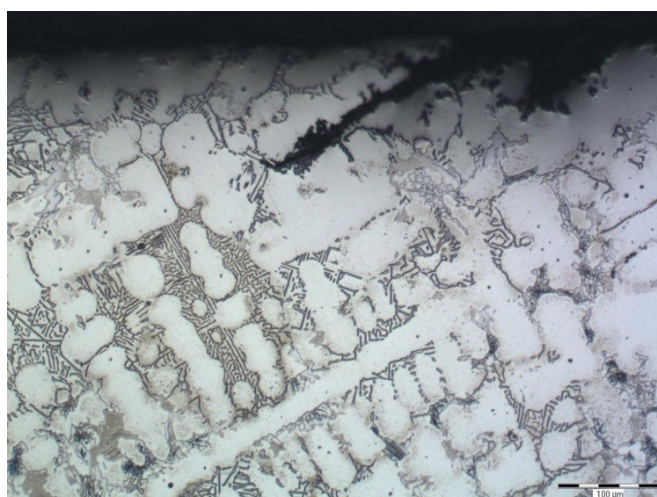
Obr. 28. Dendritická morfologie slitiny Co stellit – střed vzorku.



Obr. 29. Vyloučené primární fáze na rozhraních buněk u slitiny Co stellit – střed vzorku.



Obr. 30. Karbidické eutektikum slitiny Co stellit – střed vzorku.



Obr. 31. Detail trhliny s oxidy slitiny Co stellit.

3.2.3. Mikrotvrдость

Mikrotvrдость podle Vickerse byla prováděna 8 vpichy od kraje do středu vzorku. V případě slitiny URSA stellit průměrná hodnota byla 554HV při zatížení 0.5 kg. Směrodatná odchylka činila 18.4. U vadné slitiny Co stellit byla průměrná mikrotvrдость přibližně o 100 menší, tedy 469HV při zatížení 0.5 kg. Směrodatná odchylka byla stanovena hodnotou 25.7.

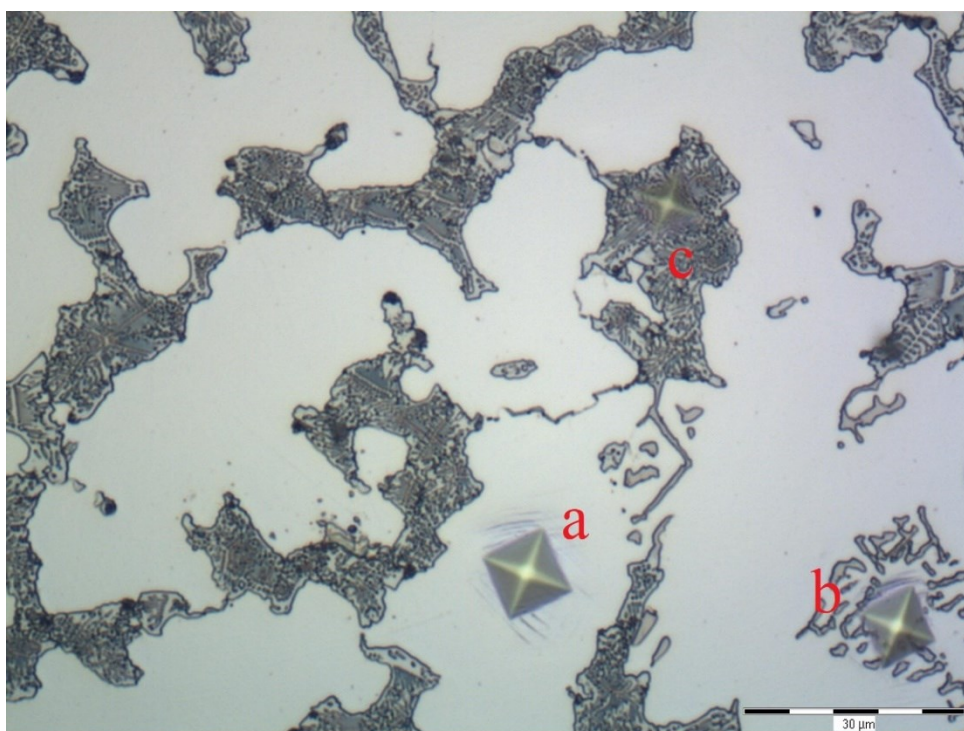
V **tabulce 11** jsou uvedeny naměřené hodnoty mikrotvrđosti v celém objemu u slitiny URSA a Co stellit. **Tabulka 12** obsahuje hodnoty mikrotvrđosti vybraných fází v mikrostruktuře. Místa vpichu jsou označena červenými písmeny na **Obr. 32.** (URSA stellit) a **Obr. 33.** (Co stellit).

Tabulka 11 Naměřené hodnoty mikrotvrđosti.

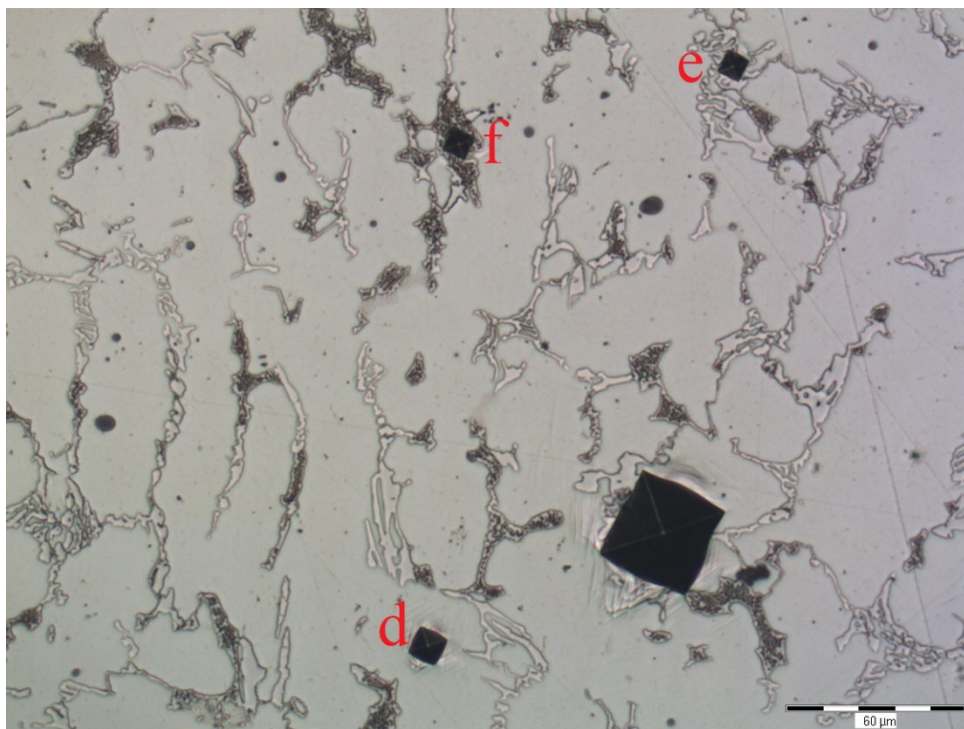
bod	Vzdálenost od okraje [mm]	Mikrotvrđost URSA stellit	Mikrotvrđost Co stellit	zatížení
1	0.3	584HV	488HV	0,5 kg
2	1.5	539HV	456HV	
3	2.7	568HV	464HV	
4	3.9	529HV	420HV	
5	5.1	555HV	459HV	
6	6.3	570HV	475HV	
7	7.5	542HV	502HV	
8	8.7	550HV	490HV	

Tabulka 12 Naměřené hodnoty mikrotvrdosti vybraných fází.

slitina	Bod	Mikrotvrdost	zatížení
URSA stellit	a	555HV	0,05 kg
	b	729HV	
	c	941HV	
Co stellit	d	501HV	
	e	780HV	
	f	824HV	



Obr. 32. Místa vpichu indentoru u měření mikrotvrdosti fází ve struktuře URSA stellit.

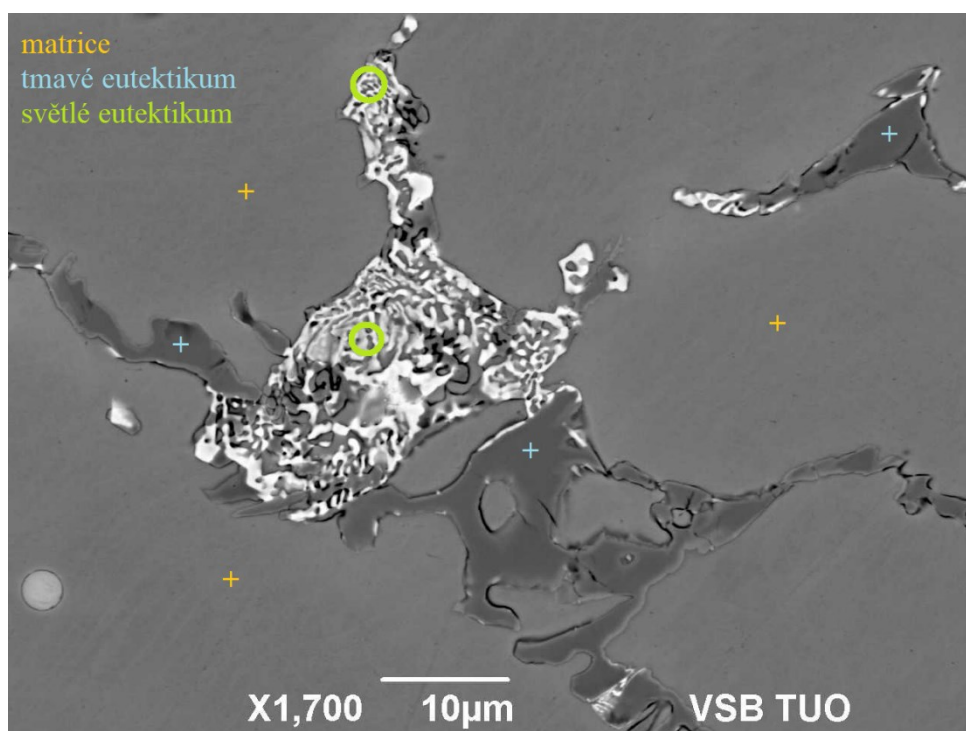


Obr. 33. *Místa vpichu indentoru u měření mikrotvrdosti fází ve struktuře Co stellit.*

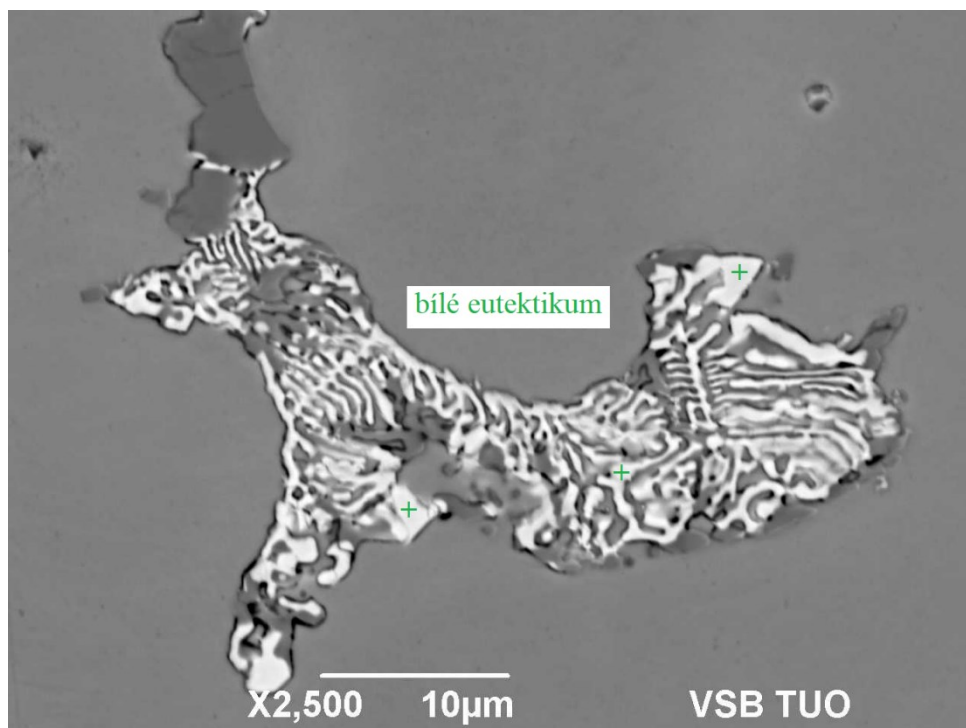
3.2.4. Fázová analýza

URSA stellit

fázová analýza byla provedena řádkovacím elektronovým mikroskopem s využitím zpětně odražených elektronů (*angl. BEI*). Díky energiově disperzní spektrální analýze (*angl. EDS*) bylo možno určit chemické zastoupení prvků v jednotlivých fázích. Na **Obr. 34.** a **35.** je možno pozorovat jednotlivá analyzovaná místa, která jsou barevně rozlišena. Matrice je tvořena zejména kobaltem, chromem a niklem. Tmavě šedé eutektikum obsahující karbidy typu $M_{23}C_6$, je obohaceno primárně chromem a kobaltem. Oblasti světlého eutektika, v odborné literatuře nazývaná jako „čínské písmo“, obsahují nejvíce chromu, kobaltu a niklu. Právě tyto prvky tvoří kovovou část karbidů typu MC, které se nacházejí ve světlém eutektiku. Nejsvětlejší oblasti, nazvané jako bílé eutektikum, jsou tvořeny karbidy M_6C , tvoří W_6C , Cr_6C a Ta_6C [19-23]. V **tabulce 13** se nachází hmotnostní procentuální zastoupení prvků vybraných fází superslitiny URSA stellit.



Obr. 34. Místa EDS analýzy jednotlivých fází- URSA stellit.



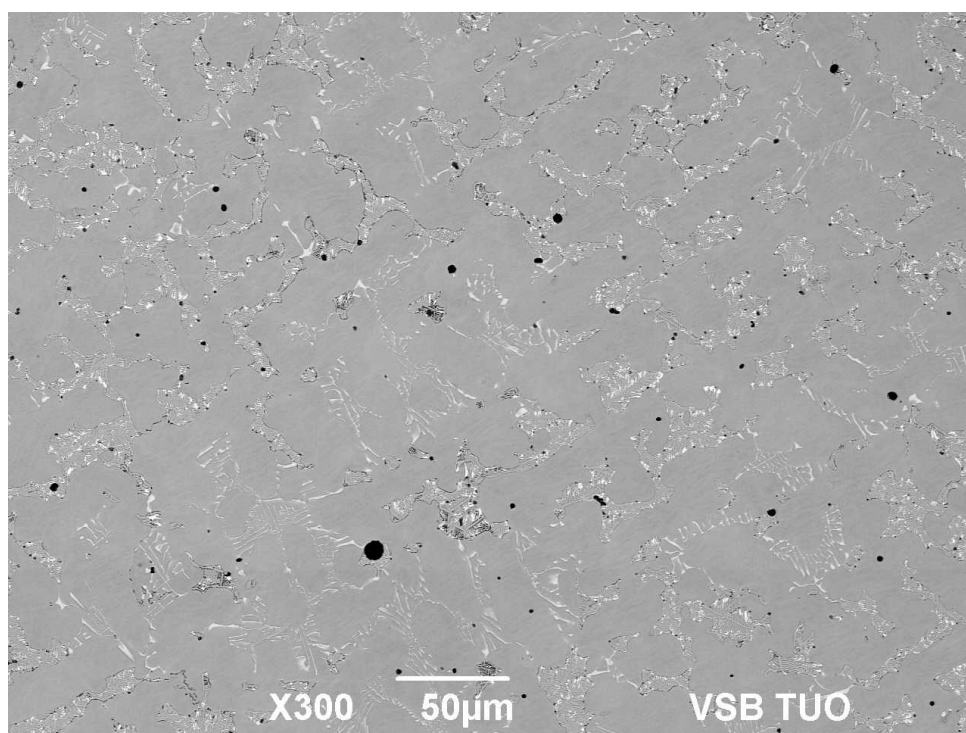
Obr. 35. Vyznačená místa EDS analýzy- URSA stellit.

Tabulka 13 Chemické složení fází superslitiny URSA stellit.

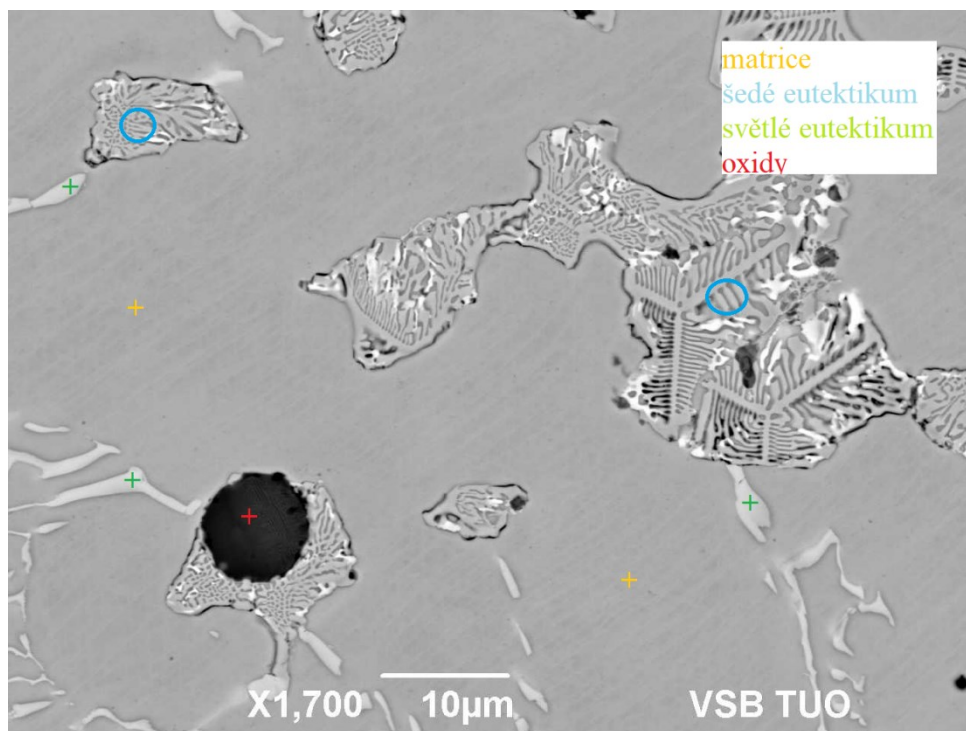
Chemické složení fází [hm. %]	Si	Cr	Fe	Co	Ni	Ta	W
Tmavé eutektikum	0,7	25,2	5,4	35,7	25,0	1,1	7,0
	0,7	32,8	4,7	31,2	20,7	2,5	7,4
	0,9	28,0	5,1	34,0	24,1	1,6	6,4
matrice	0,7	26,9	5,3	34,8	24,6	1,3	6,3
	1,0	27,3	5,4	33,9	24,6	1,3	6,5
	0,6	27,4	5,4	34,4	25,0	0,9	6,4
Světlé eutektikum	0,9	27,8	4,8	33,1	24,2	1,7	7,5
	0,8	29,0	4,9	32,9	23,6	1,8	6,9
Bílé eutektikum	2,5	20,5	1,4	14,9	9,5	24,5	26,7
	2,2	21,2	2,3	19,0	12,5	19,1	23,8
	2,0	20,6	2,7	21,3	13,9	16,2	23,3

Co stellite

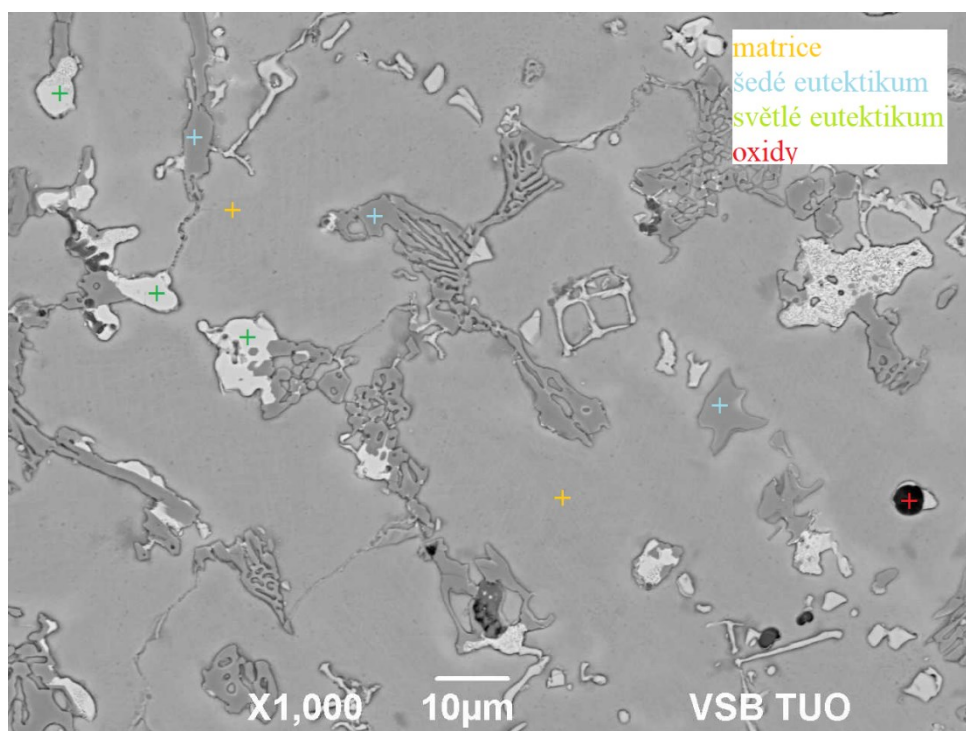
Jak bylo uvedeno výše, u této slitiny byly detekovány trhliny. Energiově disperzní analýza potvrdila přítomnost nežádoucích oxidů ve struktuře (viz. **Obr. 36.**). Kyslík společně s dusíkem představují nebezpečí v podobě možných míst iniciace trhlín. V **tabulce 14** je uvedeno chemické složení jednotlivých fází. Matrice (**Obr. 37.**) byla tvořena převážně chromem, niklem a kobaltem jak na okraji, tak ve středu vzorku. Šedé eutektikum ve středu vzorku obsahovalo primárně vyloučené karbidy a uvnitř karbidy typu $M_{23}C_6$ bohaté na chrom. Nejsvětlejší místa tvořena niobem představovaly karbidy typu MC [19-23]. Na okraji vzorku (**Obr. 38.**) byla pozorována změna v chemickém složení fází, světlé eutektikum bylo obohaceno o chrom a kobalt.



Obr. 36. Oxidy detekované ve struktuře superslitiny Co stellite.



Obr. 37. Mikrostruktura středu vzorku superslitiny Co stellit.



Obr. 38. Mikrostruktura okraje vzorku superslitiny Co stellit.

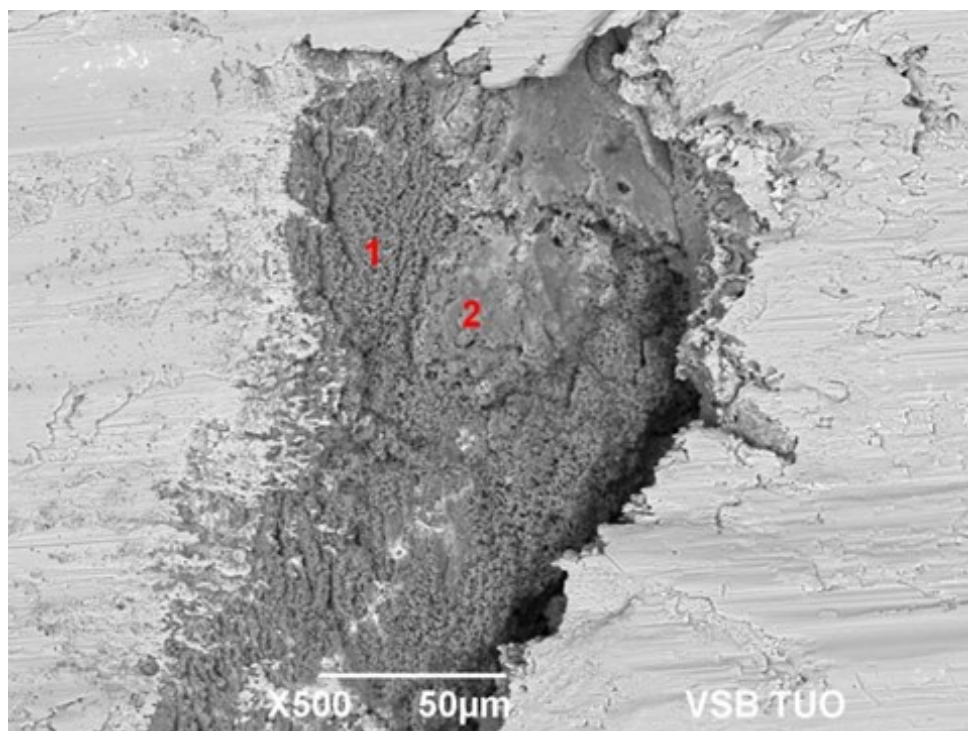
Tabulka 14 Chemické složení jednotlivých fází ve středu a na okraji vzorku superslitiny Co stellit [hm. %].

Okraj vzorku	O	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Nb	W
Šedé eutektikum						84,2			6,7	0,6		8,5
						82,5			7,7	0,9		9,0
						80,5			7,2	1,0		11,2
matrice						28,8		0,8	48,8	13,7		8,0
						29,3		0,7	48,5	13,4		8,1
Světlé eutektikum						31,0		0,6	31,4	5,3	1,2	30,5
						31,6		0,6	31,0	5,7	1,5	29,6
						30,7		0,2	31,6	6,0	1,3	30,1
oxid	46,1	2,5	32,3	0,3	0,1	8,8	3,0		4,1	0,9	0,8	1,1
Střed vzorku	O	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Nb	W
Šedé eutektikum						51,9			27,2	6,2		14,7
						49,3			29,1	6,8		14,8
matrice						29,3		0,7	48,4	13,6		8,0
						28,8		0,7	48,5	13,4		8,5
Světlé eutektikum						14,4			17,1	4,6	58,3	5,7
						7,5			6,6	2,0	77,7	6,2
						6,7			5,6	1,4	80,2	6,1
oxid	44,4	2,9	22,0	0,2	0,4	18,2	11,5		0,4			

Analýza předmětné superslitiny Co stellit byla soustředěná zejména do oblasti detekované trhliny (**Obr. 39.**), která se rozšířila až do 102 μm hloubky materiálu (viz. **Obr. 31.**).

Výsledky energiově disperzní analýzy trhliny jsou shrnuty v **tabulce 15.** Na **Obr. 40.** jsou uvedeny příklady spekter analyzovaných míst.

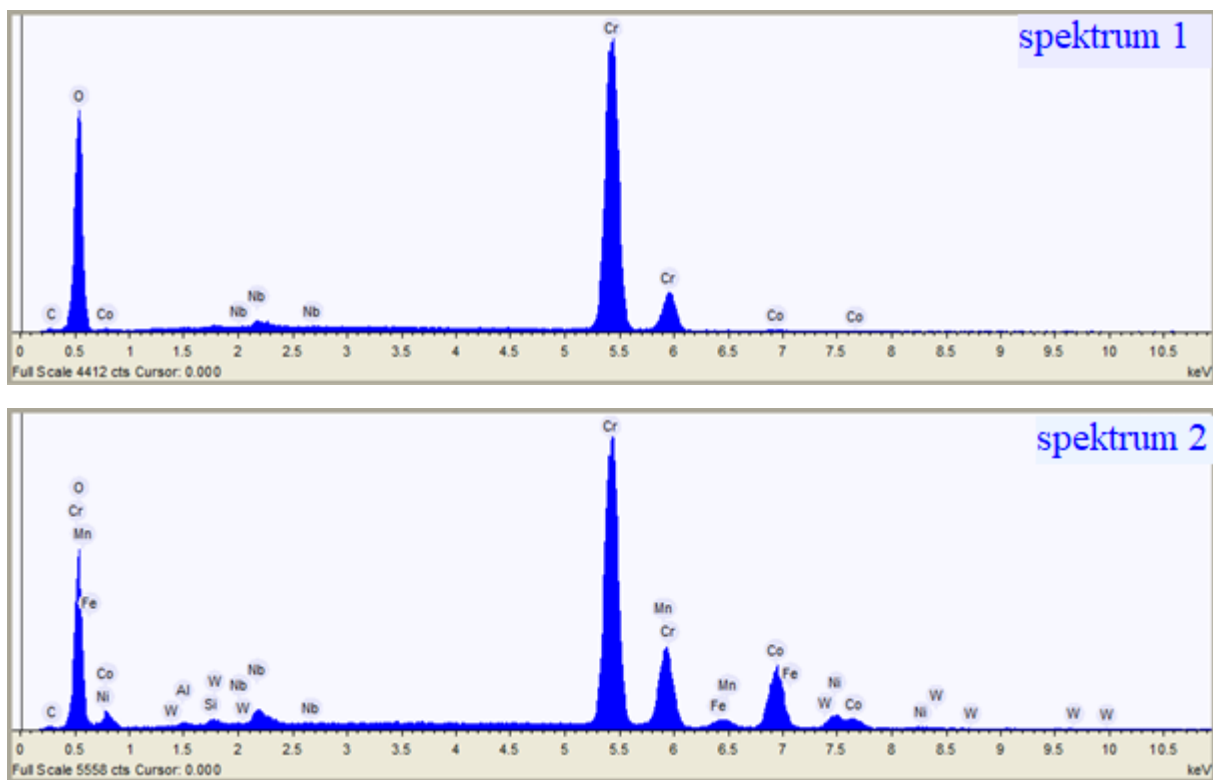
Číselně označená místa na detailním snímku trhliny (**Obr. 39.**) naznačují body chemické analýzy.



Obr. 39. Detail trhliny s vyznačenými místy EDS analýzy.

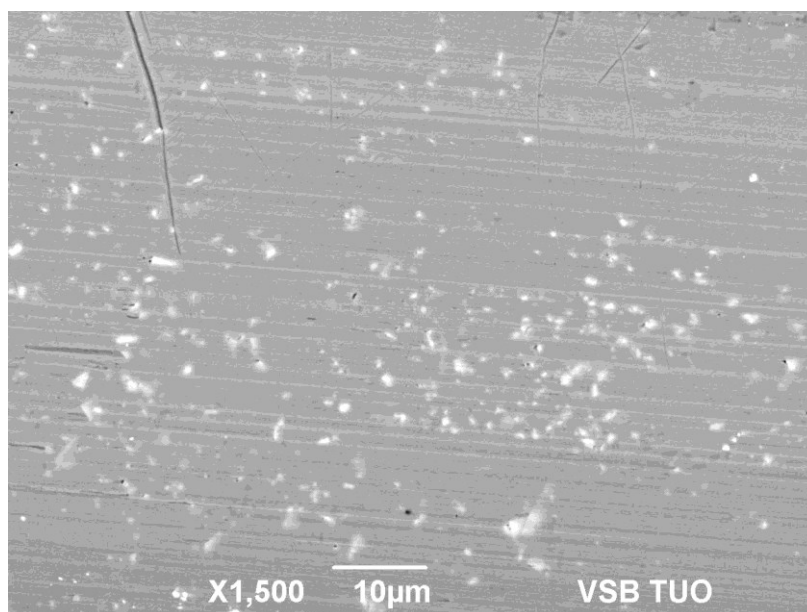
Tabulka 15 Chemické složení analyzovaných míst v trhlíně [hm. %].

Místo (spektrum)	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Nb	W
1	30,96			67,29			0,58		1,18	
	29,54			69,00			0,40		1,06	
2	20,86	0,25	0,26	44,69	8,52	1,32	17,38	3,94	2,29	0,48
	28,18	0,16	0,19	39,12	7,40	1,06	14,15	3,25	6,06	0,44



Obr. 40. *Spektra analyzovaných míst trhliny.*

Obr. 41. pak prezentuje významnou četnost oxidů, jež vznikly v důsledku nadměrného obsahu kyslíku ve slitině Co stellit.

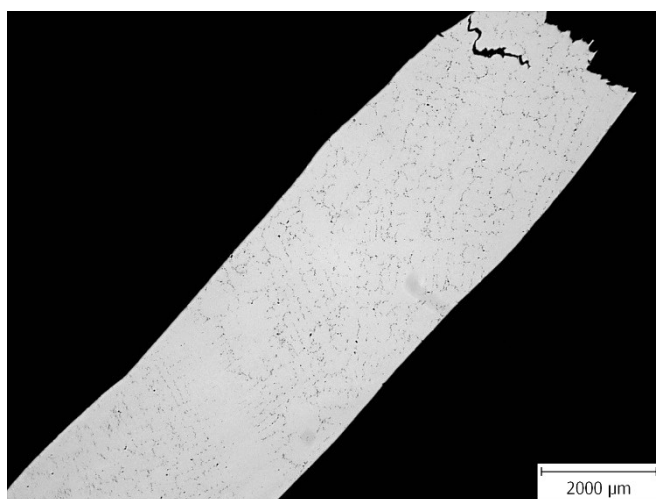


Obr. 41. *Příklad detekovaných oxidů.*

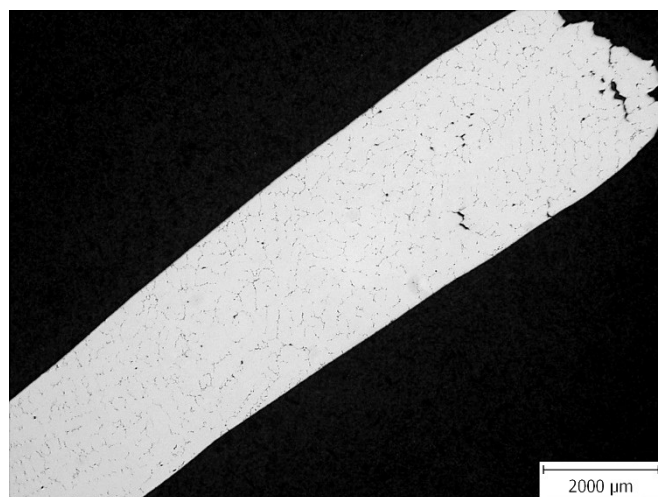
3.2.5. Tahová zkouška

Z dodané slitiny Co stellit byly dodány vzorky po tahové zkoušce za normální teploty, jež byly následně podrobeny metalografické analýze. Pořízené snímky makrostruktury jsou jak v neleptaném tak leptaném stavu.

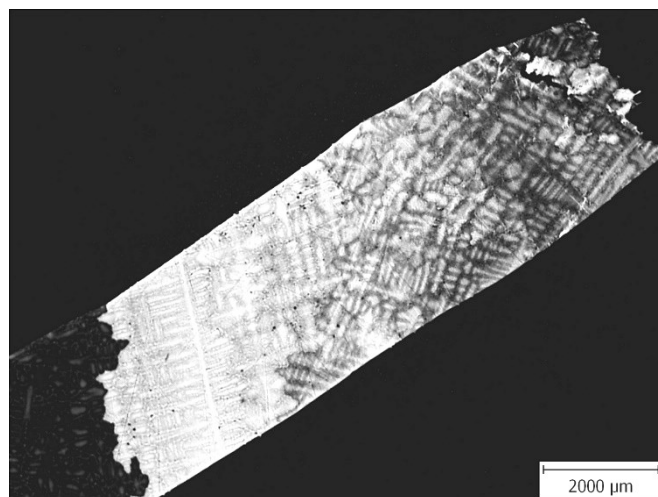
Na prezentovaných obrázcích v neleptaném, **Obr. 42, 43**, i leptaném, **Obr. 44, 45**, stavu je viditelný lom po ramenech dendritů a porušení i mimo lomovou plochu. V případě **Obr. 45** je pozorováno výrazné zúžení pod místem, kde došlo k přetržení vzorku. Trhlina kopírovala zatížením se spojující řediny a defekty, které oslabovaly průřez vzorků, čímž snižovala mechanické vlastnosti a vedla až k degradaci materiálu.



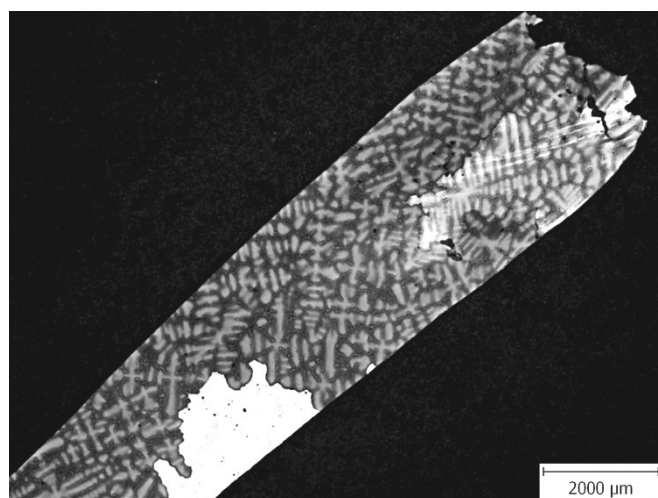
Obr. 42. Neleptaný stav vzorku po tahové zkoušce.



***Obr. 43.** Neleptaný stav vzorku po tahové zkoušce.*



***Obr. 44.** Leptaný stav vzorku po tahové zkoušce.*



***Obr. 45.** Leptaný stav vzorku po tahové zkoušce.*

4. Závěr

Na dvou typech kobaltových slitin, URSA stellit a Co stellit typu stellit byla provedena metalografická, chemická a elektromikroskopická analýza. V případě slitiny Co stellit byly vizuálně pozorovány povrchové vady a proto by analýza zaměřena na oblast jejich výskytu. Provedené analýzy vedou k závěrům uvedených níže:

- Chemické složení- ověření chemického složení obou slitin potvrdilo deklarované obsahy všech prvků. U slitiny Co stellit byly překročeny povolené obsahy kyslíku (95 ppm) a dusíku (45ppm).
- Hodnocení mikrostruktury v naleptaném stavu- zkoumané slitiny měly dendritickou strukturu. Superslitina URSA stellit byla charakterizována hrubší strukturou, ale v celém objemu se nelišila. Tmavě šedé eutektikum obsahovalo karbidy typu $M_{23}C_6$, obohacené primárně chromem a kobaltem. Oblasti světlého eutektika obsahovaly nejvíce chromu, kobaltu a niklu. Nejsvětlejší oblasti (bílé eutektikum) tvořeny karbidy M_6C , vystupující jako W_6C , Cr_6C a Ta_6C . Naopak superslitina Co stellit byla tvořena na okraji hrubšími karbidy obohacenými zejména o chrom a hustším eutektikem. Ve středu této superslitiny se objevovaly karbidy bohaté na niob a celkově struktura připomínala spíše rozložení superslitiny URSA stellit.
- Energiově disperzní analýza potvrdila výrazný výskyt oxidů v trhlíně slitiny Co stellit.
- U vzorků tahových zkoušek slitiny Co stellit docházelo v důsledku vysokého obsahu kyslíku k lomu po ramenech dendritů mimo zúžení vzorků a to zejména v místech nadměrného výskytu ředin.
- Materiálový rozbor předmětných kobaltových slitin přinesl řadu cenných údajů o jejich mechanických vlastnostech. Potvrdil, že nedodržením technologického postupu, v důsledku čehož se ve slitině vyskytuje nadměrný obsah škodlivých plynů, v našem případě kyslíku u slitiny Co stellit, vysoká četnost vznikajících oxidů vede k výraznému snížení mechanických vlastností a posléze k degradaci slitiny.

5. Seznam použité literatury

- [1] Periodická soustava prvků. In: *Masarykova univerzita: Triáda železa* [online]. Brno, 2005 [cit. 2019-02-13]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola2201.html>
- [2] JONŠTA, Z. *Materiály pro speciální použití*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2013. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Opory_FMFI/636/636-MSP.pdf.
- [3] HERNAS, A., et al. *Žárupevné oceli a slitiny*. 2. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2009. ISBN 978-80-248-2187-0.
- [4] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [5] Periodic table: Cobalt. *Royal Society of Chemistry: Periodic table* [online]. [cit. 2019-02-13]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/27/cobalt>
- [6] HAYNES, William M., David R. LIDE a Thomas J. BRUNO, ed. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 94th ed., 2013-2014. Boca Raton: CRC Press, c2013. ISBN 978-1-4665-7114-3.
- [7] ASKELAND, Donald R. a Pradeep P. FULAY. *The science and engineering of materials*. 5th ed. Toronto, Ont.: Thomson, c2006. ISBN 9780534553968.
- [8] XINGKAI, Zhang. Aluminum-induced direct electroless deposition of Co and Co-P coatings on copper and their catalytic performance for electrochemical water splitting. *Surface & Coatings Technology*. Elsevier, 2018, (352), 42-48.
- [9] DONACHIE, Matthew J. a Stephen James DONACHIE. *Superalloys: a technical guide*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2002. ISBN 9780871707499.
- [10] JONŠTA, Z. *Materiály pro speciální použití*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2013. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Opory_FMFI/636/636-MSP.pdf.
- [11] Hayness 188: Sulfidation resistance. In: *Haynes International* [online]. s. 1-8 [cit. 2019-02-22]. Dostupné z: <https://www.haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/new-alloy-brochures/high-temperature-alloys/brochures/188-brochure.pdf?sfvrsn=14>

- [12] Cobalt and Cobalt alloys. In: *Total materia* [online]. [cit. 2019-02-22]. Dostupné z: <http://www.totalmateria.com/Article54.htm>
- [13] Feromagnet. *Feromagnet* [online]. Světlá Hora, 2017 [cit. 2019-03-10]. Dostupné z: <http://www.feromagnet.cz/ke-stazeni>
- [14] DAVIS, J. R. *Nickel, cobalt, and their alloys*. Materials Park, OH: ASM International, c2000. ISBN 0-87170-685-7.
- [15] KIRSCH, Roland. *Kovy ve sklářství*. Praha: Informatorium, 1992. ISBN 80-85427-13-3.
- [16] JOCH, Antonín. *Vývoj kovových materiálů se zvýšenou životností pro sklářské nástroje: The development of metallic materials for glass-tooling with increased lifetime : zkrácená verze Ph.D. Thesis*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálového inženýrství - odbor slévárenství, c2004. ISBN 80-214-2589-x.
- [17] ŇUKSA, Petr, Antonín JOCH, Jan VOJTĚCH a kol. Využití kobaltových superslitin pro rozměrné přesné lité odlitky typu Spinner- rozvlákňovací disk. *Slévárenství*. Brno, 2017, **2017**(5-6). ISSN 0037-6825.
- [18] HRBÁČEK, Karel a kol. *Roční zpráva za rok 2018: Výzkum a vývoj odlitků ze superslitin na bázi niklu a kobaltu*. Brno, 2018.
- [19] VANDER VOORT, George F., ed. *ASM handbook*. Volume 9, Metallography and microstructures. Materials Park: ASM International, 2004. ISBN 0-87170-706-3.
- [20] YU, H. a R AHMED. Tribo-Mechanical Evaluations of Cobalt Based Alloys Manufactured via HIP and casting. *Proceedings of the World Congress on Engineering: WCE 2007*. London, U.K., 2007, (II). ISSN 978-988-98671-2-6.
- [21] JIANG, W.H., X.D. YAO, H.R. GUAN a Z.Q. HU. Secondary M₆C precipitation in a cobalt-base superalloy. *Journal of materials science letters*. China: Kluwer Academic Publishers, 1999, **18**, 303-305. ISSN 0261-8028.
- [22] LIU, R, J.H YAO, Q.I ZHANG a M.X. YAO. Sliding wear and solid/particle erosion resistatnce of a novel high/tungsten Stellite alloy. *Wear*. Elsevier, 2014, (322), 41-50. ISSN 0043-1648.

[23] ZHEN-WEI, Weii a ZHAO WEN-XIA. Microstructure Evolution of Cobalt-base Superalloy for Over-temperature. *Procedia Engineering: “APISAT2014”, 2014 Asia-Pacific International Symposium on Aerospace Technology, APISAT2014*. Elsevier, 2015, **99**, 1302-1310.